

Série A - n° 3201

N° d'Ordre

4073

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean GAUTHIER

Agrégé de l'Université

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lyon

1^{re} THESE : Etude de quelques propriétés des sels
neutres et basiques de cuivre des acides
formique, acétique, propionique.

2^e THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 4 DEC 1958 devant la Commission d'Examen

MM. PASCAL

Président

SOUCHAY

GRIVET

Examineurs

Impression

PROCÉDÉ SERTIC

7, Rue de l'Arbre-Sec

LYON

—
1958



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552210_0016

Série A - n° 3201

N° d'Ordre

4073

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean GAUTHIER

Agrégé de l'Université

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lyon

1^{re} THESE : Etude de quelques propriétés des sels
neutres et basiques de cuivre des acides
formique, acétique, propionique.

2^e THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le **24 DEC 1958** devant la Commission d'Examen

MM. PASCAL

Président

SOUCHAY

GRIVET

Examineurs

Impression

PROCÉDÉ SERTIC

7, Rue de l'Arbre-Sec

LYON



1958

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

-:-:-

DOYEN

J. PÈRES

-:-:-

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure & Algèbre supérieure	GUINIER	T	Physique générale (P.C.B.)
FOCH	T	Mécanique physique & expérimentale	JOYE	T	Physiologie comparée
FAUCHER	T	Electrotechnique générale	FOUET	T	Calcul des probabilités
DE BROGLIE	T	Théories physiques	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la physique
PREMIANT	T	Anatomie & Histologie comparées	CHOUARD	T	Physiologie végétale
GARNIER	T	Géométrie supérieure	MALAVARD	T	Aviation
PÈRES	T	Mécanique des fluides & applications	BRELOT	T	Calcul différentiel
LAUGIER	T	Physiologie générale	NORMANT	T	Chimie organique
M. CURIE	T	Physique (J.P.C.N.)	BERNARD	T	Chimie (P.C.B.)
BARRABE	T	Géologie structurale & Géologie appliquée	DUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
G. ARNOIS	T	Calcul des probabilités & Physique mathématique	DUQUE	T	Statistiques mathématiques
J. BOURCART	T	Géographie physique & Géologie dynamique	GELOSIO	T	Chimie (S.P.C.N.)
PLANTEFOL	T	Botanique	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés	ULICH	T	Physiologie végétale
PREVOST	T	Chimie organique	MARECHAL	T	Optique théorique & appliquée
BOULIVAND	T	Applications de l'Analyse à la Géométrie	KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHAUDRON	T	Chimie appliquée	CHADEFAUD	T	Botanique
WYANT	T	Minéralogie	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.)
TEISSIER	T	Zoologie	Mlle LE BRETON	T	Physiologie générale
MANGENOT	T	Physique	SALEM	T	Mécaniques générales
P. AUGER	T	Physique quantique & Relativité	LELONG	T	Mécaniques générales
MOINIER	T	Physiologie des fonctions	DEVILLERS	T	Anatomie & Histologie comparées
PIVETEAU	T	Paléontologie	BERESMANN	T	Topologie algébrique
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)	GLANDEAU	T	Géographie physique & Géologie dynamique
LAFITTE	T	Chimie générale	GOUDAMANT	T	Mathématiques
FAVARD	T	Mécanique générale	PISOT	T	Calcul des probabilités
COULOMB	T	Physique du globe	E. ROCH	T	Géologie
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.)	SCHWARTZMANN	T	Astrophysique
CHRETIEN	T	Chimie minérale	TERNIER	T	Paléontologie stratigraphique
P. DRACH	T	Zoologie	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
KASTLER	T	Physique	JOILLOT	T	Physique nucléaire & Radioactivité
EPHRAÏM	T	Génétique	LEWIS	T	Physique (P.C.B.)
WURMSER	T	Biologie physico-chimique	RIZET	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.)	Mme TONNELAT	T	Théories physiques
GAUTHIER	T	Biologie végétale (P.C.B.)	DOUMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
LUCAS	T	Recherches physiques	SOUCHAY	T	Chimie générale (P.C.B.)
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire	ALGRAIN	T	Physique (P.C.B.)
ARNULF	T	Optique appliquée	BRUSSET	T	Chimie minérale
M. MOHAND	T	Enseignement de physique	M. LEVY	T	Physique théorique
SOLELLET	T	Physique	LENORMANT	T	Physiologie
PORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides	Mme CHAIX	T	Chimie biologique
DANJON	T	Astronomie	Mme EUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LAFORE	T	Physique générale & Radioactivité	PIAUX	T	Chimie (P.C.B.)
JANET	T	Mécanique analytique & Mécanique céleste	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides
PETIT	T	Biologie maritime	LEDERER	T	Chimie biologique
QUENEY	T	Météorologie & Dynamique atmosphérique	Mme DUBREIL	T	Mathématiques
GALLIER	T	Embryologie	Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)	HELLAIA	T	Géologie (S.P.C.N.)
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.)	COTTE	T	Physique (M.P.C.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique	J.E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.)
THELLIER	T	Physique du globe	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
L'HERITIER	T	Génétique	MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.)
GRIVET	T	Radioélectricité	OLMER	T	Energétique générale
FOUCIN	T	Mécanique des fluides	ROUAULT	T	Physique enseignement
DUBREIL	T	Arithmétique & Théorie des nombres	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
QUELET	T	Chimie organique	BARCHEWITZ	T	Chimie physique
CAIGNARD	T	Géophysique appliquée	BROSSEL	T	Physique atomique
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire	BUSER	T	Biologie animale (P.C.B.)
CUVILLIER	T	Géologie structurale & Géologie appliquée	CANUS	T	Biologie végétale (P.C.B.)
JUNG	T	Pétrographie	CATAING	T	Physique générale
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique	CURIEN	T	Minéralogie & Cristallographie
WIDMANN	T	Chimie organique & structurale	MOYSE	T	Physiologie végétale
JACQUINOT	T	Spectroscopie & Physique céleste	NOIROT	T	Evolution des êtres organisés
VASSY	T	Physique de l'atmosphère	PANNETIER	T	Chimie (P.C.B.)
DESTOUCHES	T	Théories physiques	POSSOMPS	T	Biologie animale (P.C.B.)
M. PROVOST	T	Géologie	FULMANN	T	Chimie théorique
AMEL	T	Chimie générale (P.C.B.)	TRILLAC	T	Physique nucléaire & Radioactivité
ROCARD	T	Minéralogie	TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
J.P. MARIN	T	Physique (P.C.B.)	VILLE	T	Econométrie
COTTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)	WILLEKANT	T	Chimie (P.C.B.)
HAY	T	Biologie animale (P.C.B.)	DODÉ	T	Chimie
CHOQUEY	T	Calcul différentiel et intégral	PREYMAH	T	Physique (S.P.C.N.)
FRIDMANN	T	Biologie (P.C.B.)	GUINCHET	T	Biologie végétale (Orsay)
			ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
			Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.)
			CHERVALLEY	T	Géométrie algébrique & Théorie des groupes
			DESRUVELLE	T	Chimie biologique
			Secrétaire général		G. NOBIE

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A LA MEMOIRE DE Marcel LEMARCHANDS

En reconnaissance de ce que chacun
d'eux, dans des domaines différents,
a fait pour moi

A MA MERE

A MA FEMME

A MES ENFANTS

En témoignage de bien vive affection

Introduction

PREMIERE PARTIE. - Généralités et préparations

Chap. I. - Historique et méthodes de dosage 3-6

Chap. II. - Préparation des sels neutres et de divers produits intermédiaires 7-19

A. - Préparation des produits intermédiaires 9

B. - Préparation des formiates de cuivre 12

C. - Préparation des acétates de cuivre 17

D. - Préparation des propionates de cuivre 19

Chap. III. - Préparation des sels basiques 21-28

A. - Formiates basiques 22

B. - Acétates basiques 27

C. - Propionates basiques 43

Chap. IV. - Purification de l'acétate commercial 49-54

A. - Analyse de l'acétate commercial 49

B. - Purification de l'acétate de cuivre commercial 53

Chap. V. - Préparation des amines 53-58

A. - Formiate de cupriamine 55

B. - Acétate de cupriamine 56

C. - Propionate de cupriamine 56

Chap. IV. - Préparations et réactions particulières 59-64

A. - Action de l'alcool éthylique 59

B. - Action de l'alcool méthylique 61

C. - Action de l'acétone 62

D. - "Aquoamine" dérivée du propionate de cuivre 63

DEUXIEME PARTIE. - Propriétés physiques

Chap. VII. - Systèmes binaires eau-sel de cuivre 65-75

A. - Courbes glace-solution 65

B. - Courbes solution-sel 70

Chap. VIII. - Densités des solutions binaires eau-sel 77-90

Mode opératoire 77

Calculs 78

Résultats expérimentaux 79

Représentation graphique 79

Comparaison entre les valeurs calculées et trouvées 83

Discussion 84

Chap. IX. - Densités des solutions ternaires eau-acétate 91-98

de cuivre-acide acétique 91-98

Préparation des solutions 91

Résultats expérimentaux 92

TROISIEME PARTIE. - Propriétés chimiques

Chap. X. - Action de l'eau sur les sels basiques 99-114

A. - Formiates basiques de cuivre 99

B. - Acétates basiques de cuivre 103

C. - Propionates basiques de cuivre 109

Chap. XI. - Action des métaux sur les solutions neutres 115-121

Chap. XII. - Action des bases 123-144

A. - Action de la soude 123

B. - Titrage potentiométrique par la baryte 124

C. - Action de l'hydroxyde de cuivre à froid 139

D. - Action de l'hydroxyde de cuivre à chaud 141

Chap. XIII. - Action de la chaleur 145-176

A. - Produits initiaux 149

B. - Déshydratation des sels neutres hydratés 152

C. - Déshydratation des sels basiques hydratés 154

D. - Déshydratation des sels neutres "anhydres" 162

E. - Décomposition proprement dite 164

F. - Amines 166

G. - Formiate et acétate de nickel 172

H. - Produits divers 174

Conclusions 177-179

Bibliographie 181-185

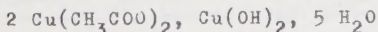
INTRODUCTION

C'est au début du siècle dernier que furent faites les premières études systématiques sur les sels basiques de cuivre, pour déterminer la nature et la composition des produits obtenus par action des bases sur les solutions cuivriques. Il s'agissait alors surtout des sels minéraux, et en particulier, du sulfate ou vitriol bleu et des sulfates basiques en dérivant. C'est aussi naturellement vers cette époque que l'on étudia les sels de cuivre des acides organiques, ou plus exactement les acétates neutre et basiques, seuls produits bien connus, préparés en grande quantité et utilisés industriellement depuis des temps immémoriaux.

On donne le nom général de verdet aux acétates neutre et basiques de cuivre, mais lorsqu'on veut différencier ces sels, on utilise pour le sel neutre les noms de verdet neutre, verdet cristallisé, cristaux de Vénus (ou de vénus: vénus est le nom commun du cuivre, métal de Chypre, cette île étant consacrée à la déesse de la beauté). On l'a appelé aussi verdet distillé: ce dernier qualificatif était employé par les fabricants hollandais pour entourer sa préparation d'un mystère utile pour décourager ceux qui ne possédaient pas le "secret". Les sels basiques s'appellent verdet basique, verdet gris ou vert-de-gris, verdet de Montpellier ou verdet de Grenoble. Les divers sels basiques sont encore désignés sous les noms de verdet bleu, verdet vert, verdet anglais, allemand ou suédois. On pourra juger de la confusion qui entoure ces divers sels et des erreurs qui en résultent en consultant les ouvrages de DUMAS (1), GMELIN (2), WURTZ (3), FREMY (4), DAMMER (5), ABBEGG et AUERBACH (6), GMELIN-KRAUT (7), DORVAULT (8), ULLMANN (9), etc... Dans la suite, et malgré l'intérêt historique qui s'attache au mot verdet, celui-ci ne sera pratiquement plus employé. On utilisera une dénomination faisant ressortir nettement la nature exacte du sel en question. Une autre raison de cet abandon est que le terme vert-de-gris est aussi employé pour désigner d'une part un carbonate basique complexe de cuivre, produit à la surface des objets de cuivre, de bronze ou de laiton, par oxydation à l'air humide en présence de gaz carbonique; d'autre part, divers sels basiques à acides organiques, résultant de l'oxydation des matières cuivreuses à l'air humide, en présence d'acides organiques (bougies d'acide stéarique) ou de composés pouvant en libérer (huiles et graisses rancies).

Comme il ne sera à aucun moment question des sels acides, mais uniquement des sels neutres et des sels basiques, nous emploierons une nomenclature proposée précédemment (10), et que nous rappellerons ici. On désignera un sel quelconque par un symbole (x, y, z) , les 3 lettres x, y, z , représentant respectivement les nombres de molécules de sel neutre, d'hydroxyde et d'eau entrant dans la composition du sel étudié.

Ainsi, un sel anhydre neutre sera représenté par le symbole $(1, 0, 0)$; un sel neutre hydraté, comme $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sera noté $(1, 0, 1)$. On connaît aussi des sels basiques hydratés, comme le sel



qui s'écrit $(2, 1, 5)$.

Les avantages de cette nomenclature ont été signalés par ailleurs (10) et nous les rappellerons brièvement:

1°)- certains sels basiques de cuivre que nous avons étudiés s'obtiennent par action directe du sel neutre sur l'hydroxyde, en présence d'eau, et non par action sur l'oxyde anhydre. Il est donc logique d'y faire figurer la base plutôt que l'oxyde basique.

2°)- de même, étant préparés en milieu aqueux le plus souvent, il n'est pas logique d'y faire intervenir l'anhydride, d'autant plus que certains anhydrides n'existent pas (anhydride formique), alors que les sels correspondants, neutres et basiques (formiates) sont bien connus.

3°)- dans la représentation graphique triangulaire, si les sommets du triangle de coordonnées représentent le sel, la base et l'eau, la place est mieux utilisée que s'ils représentaient, comme on le fait parfois, l'anhydride, l'oxyde basique et l'eau.

4°)- certains sels peuvent être obtenus par déshydratation poussée d'un sel (x,y,z) , qui peut perdre plus de z molécules d'eau. L'eau ainsi perdue provient sans doute de l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et on peut supposer qu'il reste effectivement l'oxyde CuO dans la molécule. C'est ainsi que l'acétate $(2,1,5)$ perd 6 molécules d'eau et donne un sel $2 \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{CuO}$ que l'on écrira $(2,1,1)$, en utilisant ainsi un indice z négatif: cette anomalie de l'emploi d'un indice négatif peut être justifiée par le fait que le sel ainsi obtenu n'est pas stable en présence d'eau, qu'il fixe énergiquement comme on le verra.

Les formiates et propionates neutres et basiques ont fait l'objet de beaucoup moins de travaux que les acétates. Ils seront étudiés en même temps que ceux-ci, qui formeront un lien logique entre eux, les formiates assurant par ailleurs la liaison avec la chimie minérale.

Si nous nous sommes limité aux trois premiers acides organiques, il y a deux raisons: c'est que, dès l'acide butyrique, il y a possibilité d'isomérisation, et de plus, les butyrates de cuivre sont très peu solubles dans l'eau, et leur diagramme de solubilité présente ainsi très peu d'intérêt.

Ce travail a été effectué au laboratoire de la Chaire de Chimie physique de l'Université de Lyon. Je tiens à assurer Monsieur le Professeur C. COURTY de ma bien vive reconnaissance pour les encouragements affectueux qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour les facilités de travail qu'il m'a accordées, en mettant en particulier à ma disposition toutes les ressources de son laboratoire. Qu'il veuille bien accepter mes remerciements les plus sincères et les plus vifs.

Monsieur CUEILLERON, Professeur à la Faculté des Sciences, m'a souvent accordé une oreille attentive et bienveillante quand je lui exposais certaines de mes difficultés. Ses remarques et ses suggestions me furent souvent utiles. Qu'il veuille bien accepter également mes remerciements.

Je prie Monsieur le Professeur P. PASCAL, Membre de l'Institut, de bien vouloir agréer l'expression de ma gratitude respectueuse pour avoir bien voulu accepter, à côté de multiples préoccupations, la présidence de mon jury de thèse. J'adresse également mes remerciements très sincères à mes examinateurs, Monsieur le Professeur SOUCHAY et Monsieur le Professeur GRIVET.

Je n'aurai garde d'oublier des amis et collègues, Mademoiselle P. BERTHIER, le Docteur A. MASBERNARD, Monsieur L. MOLLON, qui m'ont apporté une aide précieuse dans la partie matérielle de ce travail, en exécutant pour moi de nombreux et fastidieux dosages de cuivre, en éclairant pour moi la pensée d'auteurs comme BERZELIUS ou KOHLSCHÜTTER qui ont écrit dans une langue pour eux étrangère, en mettant à ma disposition leur connaissance de la langue russe, petits services isolés, dont on n'apprécie pas la valeur individuelle, mais dont on constate et mesure après coup l'efficacité, et pour la somme desquels je ne saurai trop leur dire ma reconnaissance.

PREMIERE PARTIE

Généralités et préparations

-o-o-o-o-

Chapitre I

Historique et méthodes de dosage

I. - Historique. - Les acétates basiques de cuivre sont connus depuis la plus haute antiquité. Le cuivre en effet est utilisé depuis des millénaires, et il a été mis en contact, volontairement ou non, avec l'acide acétique (vinaigre) en présence d'air. Naturellement, les hommes ont cherché à utiliser la belle matière bleue obtenue dans ces conditions. Divers usages en médecine, en teinture, en peinture, comme fongicide, ont vu le jour au cours du temps. Une revue historique de la question a été publiée par ailleurs (11).

Depuis quelques années, l'acétate de cuivre a été étudié du point de vue de ses propriétés paramagnétiques; sa structure cristalline a été déterminée, et on l'a soumis récemment aux expériences de résonnance paramagnétique nucléaire.

Il y avait cependant toute une série de propriétés qui semblaient n'avoir pas reçu une attention suffisante, en particulier les relations des divers acétates basiques entre eux, l'action des bases sur l'acétate neutre, l'action de la chaleur sur les divers sels. Les formiates et propionates avaient de leur côté donné lieu à un nombre bien moindre de travaux. Ils ont été étudiés parallèlement aux acétates, et l'on a pu préparer plusieurs sels nouveaux.

II. - Dosage des acides gras. - Au cours de ce travail, de nombreuses analyses ont dû être effectuées. Il s'agissait de déterminer la quantité de sel de cuivre à acide gras dans un échantillon commercial ou dans une solution binaire (eau-sel) ou ternaire (eau-acide-sel). Le dosage des acides gras, acides formique, acétique, propionique, a été mis au point à cette occasion (12). Il se fait d'une façon générale en chassant l'acide organique par l'acide phosphorique, qui présente le caractère d'être un acide fixe et l'avantage de n'être pas oxydant. Toutefois, pour déterminer l'acide formique dans les sels de cuivre de cet acide, on a dû modifier la méthode. Le cuivre a été précipité sous forme d'oxyde CuO , par la soude, à température modérée. L'oxyde est séparé par filtration et le cuivre en est déposé par dissolution et électrolyse. L'acide formique est dosé dans la solution de son sel de sodium, ce qui évite l'action réciproque des ions formiques et cuivriques, à l'ébullition, action qui avait conduit à des dosages faux par défaut (oxydation des ions formiques).

III. - Dosage du cuivre. - La détermination du cuivre dans les sels ou dans leurs solutions n'a pas été faite par les méthodes volumétriques habituelles, malgré leur rapidité. La cyanométrie est en effet peu précise (13). Quant à l'iodométrie, elle n'est pas précise en milieu tampon acétique ou propionique (14), ou du moins dans ces conditions, elle devient très longue. Elle reste commode en milieu formique. Ces inconvénients en présence des acides organiques cités tiennent à la formation de complexes entre les ions cuivre et les anions organiques et au pH insuffisamment acide réalisé par les tampons acétique et propionique. De plus, un dosage iodométrique, en introduisant de nombreuses substances en solution, n'aurait plus permis la détermination de l'acide gras; réalisé après celle-ci, donc en milieu phosphorique, on aurait eu des inconvénients du même ordre à cause de l'acide phosphorique lui-même (15).

On a donc utilisé la méthode électrolytique, bien qu'elle fût nettement plus longue. Elle a cependant l'avantage d'être précise, et, lors de l'analyse d'une solution ternaire, on peut espérer que les erreurs sur l'acide libre et sur l'eau (substances obtenues par dif-

férence) ne seront pas exagérément amplifiées. En présence de fer ou de plomb (purification de l'acétate commercial, chap.IV), on peut doser le plomb (sous forme de PbO_2) en même temps que le cuivre; le fer passe à l'état ferreux et ne gêne nullement.

Le dosage électrolytique a été effectué comme l'ont précisé FOERSTER (16), LASSIEUR (17), CHARLOT et Mlle BEZIER (18), en présence d'acides sulfurique et nitrique. [voir également O.BINDER (19)].

Si l'on part d'un sel ou d'une solution desquels on n'a pas chassé l'acide organique, c'est-à-dire en l'absence d'acide phosphorique, l'addition de 5 cm^3 d'acide sulfurique concentré pour un volume total de 250 cm^3 permet un dépôt assez rapide du cuivre; le métal obtenu est rouge terne, assez sombre, mat; il correspond toujours à des résultats corrects, mais il est alors assez difficile de faire plusieurs dépôts successifs sur la cathode, ceux-ci adhérant de plus en plus mal.

L'addition d'un centimètre cube d'acide nitrique concentré donne dans ces conditions des résultats identiques, mais le dépôt est beaucoup plus clair (rose saumon) et brillant. Il est alors facile de déposer plusieurs couches successives de cuivre sur la cathode (jusqu'à dix et plus).

Si l'on a préalablement dosé l'acide gras, la solution contenant du cuivre renferme également de l'acide phosphorique, mais cet acide ne présente aucun inconvénient lors du dépôt du cuivre. G.NORWITZ (20) a en effet mis au point une méthode de dosage électrolytique du cuivre dans les laitons, bronzes et alliages d'aluminium, dans laquelle il utilise, pour attaquer le métal, un mélange d'acides phosphorique et nitrique, ou même d'acides phosphorique, sulfurique et nitrique. Si l'acide phosphorique ne gêne pas pour déposer le cuivre en présence de Zn, Sn, Sb, Al, à plus forte raison ne gênera-t-il pas en l'absence de ces métaux.

Par ailleurs, YOUNG et NOBEL (21) ont réalisé des dépôts brillants de cuivre par électrolyse en milieu sulfurique et phosphorique à un pH voisin de 0,5.

On ne s'est donc pas préoccupé de vérifier la méthode électrolytique, dont le seul défaut est la durée nécessaire à l'obtention d'un dépôt complet.

IV.-Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote.- Lorsqu'on connaît exactement le sel que l'on étudie, on peut se contenter de déterminer sa teneur en cuivre, si l'on peut par exemple vérifier sa pureté. Il ne viendrait pas à l'idée de faire une analyse organique pour déterminer la composition d'une solution acide d'un sel de cuivre. Le dosage de l'acide total et du cuivre par les méthodes ci-dessus permet de calculer complètement la composition de telles solutions.

Au contraire, pour certains sels basiques ou ammoniacaux, il a été indispensable de faire une analyse organique complète, afin de fixer le type de sel obtenu, ainsi que sa teneur en eau.

Pour les divers sels basiques, on conçoit que les divers nombres x, y, z, de la formule proposée pour ces sels puissent subir des variations assez importantes, sans que la teneur en cuivre en soit modifiée pour autant, par une sorte de compensation interne. On risque alors de considérer comme erreur d'expérience une différence entre valeur calculée et valeur expérimentale, alors que cet écart est en réalité le signe de l'existence d'une espèce chimique nouvelle.

C'est ainsi que BERZELIUS (22) donne plusieurs modes de préparation d'un sel que nous écrivons $(2,4,1)$, car il comporte moins d'eau que ce qui correspond à la formule $(1,2,0)$. D'après le savant suédois, ce sel est bleu, ou vert, ou vert gris sale, mais "aussi différents que puissent être ces divers produits par leur aspect, c'est le même sel" (7). En réalité, il n'en est rien. Les diverses préparations donnent des sels $(1,2,0)$ ou $(1,3,2)$, suivant le cas, et l'erreur de BERZELIUS provient d'analyses limitées au dosage du cuivre seul.

Il suffit de jeter un coup d'oeil sur le tableau I ci-dessous pour voir qu'une confusion entre deux sels, possible si on ne considère que les teneurs en cuivre, ne l'est plus si l'on fait une analyse complète.

Tableau 1

Sels	Cu%	C %	H%
Acétate (1,2,0)	50,59	12,75	2,67
Acétate (1,3,2)	49,80	9,41	3,16
Acétate (1,1,5)	34,41	13,01	4,91
Acétate (2,1,5)	34,60	17,44	4,39

De même, les acétates (2,1,5) et (1,1,5), dont les teneurs en cuivre sont respectivement 34,60 et 34,41 %, ne peuvent être distingués que par leurs teneurs en carbone.

Les diverses analyses organiques dont on trouvera les résultats dans les pages qui suivent ont été effectuées au laboratoire de Microanalyse élémentaire, laboratoire rattaché au Centre National de la Recherche Scientifique et à la Faculté des Sciences de Lyon, et dirigé par le Professeur J. COLONGE, de la Faculté des Sciences de Lyon (a). Certains de ces dosages ont permis de lever sans conteste le doute sur la nature de divers composés et ont confirmé la découverte d'espèces nouvelles.

V.- Remarques.- 1°)- En aucun cas, on ne s'est servi de pipettes jaugées pour les prélèvements de solutions. Toutes les solutions analysées ont été pesées. En effet, pour les prélèvements à diverses températures, il aurait fallu tenir compte de la variation de volume de la pipette. Pour les températures élevées, il y aurait eu en plus le risque de cristallisation du sel au cours du refroidissement. Enfin, avec les variations de solubilité avec la température, la quantité de solution à prélever peut varier dans d'assez larges limites.

De plus, ce mode opératoire permettait de calculer plus facilement les molalités sans être obligé de passer par les densités.

2°)- Les solutions froides (systèmes glace-solution) une fois introduites dans les pese-filtres, il se produisait une condensation importante de vapeur d'eau à l'extérieur. On a toujours attendu que l'équilibre thermique et l'équilibre hygrométrique extérieur fussent rétablis.

Avec les solutions chaudes binaires et ternaires (et en hiver, cela était vrai même pour les solutions sortant du thermostat à 25°), les pese-filtres, immédiatement bouchés, se recouvraient intérieurement d'une fine rosée (eau et acide, libre ou produit par hydrolyse). On a toujours pris soin de rincer le couvercle et d'ajouter l'eau de rinçage à la solution analysée.

3°)- Les burettes utilisées (au vingtième de centimètre cube) n'ont pas été étalonnées par pesée d'eau ou de mercure, mais les solutions titrées de soude ou de baryte ont été analysées au moyen des mêmes burettes, avec le même indicateur, et en partant d'une masse connue d'acide oxalique anhydre, préparé suivant les indications de HULTMAN, DAVIS et CLARKE (23).

4°)- On a toujours fait plusieurs dépôts successifs sur le cuivre de la cathode, chaque pesée jouant tour à tour le rôle de pesée finale et de pesée initiale. La surface extérieure était ainsi toujours dans le même état (pouvoir adsorbant). On pouvait réaliser une dizaine de dépôts avant de débarrasser la cathode de sa couche de cuivre. On a employé une cathode fixe en toile de platine et une anode tournante en platine iridié, système de Kling et Lassieur.

Les pesées de cuivre ont toujours été faites avec des poids de laiton doré. Il a paru inutile de faire les corrections de poussée de l'air, sauf dans la détermination des densités des solutions.

(a)- Qu'il nous soit permis d'adresser ici à Monsieur le Professeur J. COLONGE et à ses collaborateurs tous nos remerciements pour l'accueil qui nous a toujours été réservé dans son laboratoire, et pour la célérité et le soin avec lequel les nombreuses analyses demandées ont été effectuées.

VI.- Bibliographie.- La constitution d'une liste bibliographique complète et digne de confiance est une entreprise difficile. La consultation des références antérieures est souvent décevante. Nous avons rencontré toutes sortes d'ennuis au cours de ce travail: références erronnées, titres de journaux incomplets, pouvant prêter à confusion, abréviations qui ne sont plus employées, interprétations fausses des mémoires originaux par des compilateurs ou par des auteurs postérieurs, etc...

La liste donnée à la fin de ce travail ne prétend pas fournir toutes les références relatives aux sels étudiés. Elle a du moins un mérite. Elle comporte deux sortes de références, les unes que l'on peut appeler directes, ont toutes été vérifiées par nous sur les originaux ou sur microfilms; les autres, qu'on peut appeler indirectes, provenant par exemple des Chemical Abstracts, et indiquées comme telles, avec la référence des C.A., vérifiée par nous, mais dont on ne peut garantir autrement l'authenticité ou l'exactitude.

Les abréviations utilisées dans la bibliographie sont conformes aux recommandations de la Société Chimique de France.

Chapitre II

Préparation des sels neutres et de divers produits intermédiaires.

Un certain nombre de sels neutres, basiques et acides, formés par les premiers acides gras et le cuivre sont connus depuis longtemps. On ne s'occupera pour le moment que des sels neutres, qui peuvent être anhydres ou hydratés.

On a décrit

le formiate anhydre	(1,0,0)	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$	(24)
l'acétate anhydre	(1,0,0)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	(25, 26)
le propionate anhydre	(1,0,0)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$	(27)
ainsi que			
le formiate dihydraté	(1,0,2)	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(24)
le formiate tétrahydraté	(1,0,4)	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(24, 28, 29)
l'acétate monohydraté	(1,0,1)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(30, 31)
l'acétate pentahydraté	(1,0,5)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(32, 33, 34)
le propionate monohydraté	(1,0,1)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(27, 35, 36)

(Les sels marqués du signe * sont ceux qu'on rencontre habituellement et qu'on prépare le plus facilement)

Il ne peut être question de préparer les sels purs par action du cuivre sur les acides gras.

La réaction du métal ne peut donc avoir lieu qu'en présence d'oxydants simples ou composés. On peut oxyder par l'air en présence d'ammoniaque (37, 38), ce dernier corps favorisant la dissolution de l'oxyde formé superficiellement. On a breveté l'emploi d'acide nitrique ou de nitrate de cuivre (39) pour oxyder le cuivre en présence d'acide acétique, les oxydes d'azote libérés étant réoxydés par l'air et récupérés. On peut encore utiliser comme oxydants les sels ferriques (40), réduits par le cuivre qui passe à l'état ionique, et réoxydés eux-mêmes par barbotage d'air. On a breveté également l'oxydation par l'air, du cuivre ou de son sulfure en présence de chlorure cuivrique (41), ce dernier passant à l'état de chlorure cuivreux, réoxydé par l'air. Il se forme sans doute des sels basiques insolubles. L'addition d'acide acétique permet la transformation de ces sels en acétate cuivrique qu'on fait cristalliser.

Dans certains procédés, l'oxydation du cuivre est réalisée anodiquement, au cours de l'électrolyse d'une solution contenant des ions acétiques. PAVLOV et BRUNS (42) électrolysent une solution aqueuse d'acétate de sodium, avec anode de cuivre. Le rendement en acétate est augmenté par une addition convenable de chlorure de sodium. ADAMS et DAVIDSON (43) électrolysent au contraire une solution dans l'acide acétique d'un acétate alcalin ou alcalino-terreux, et obtiennent l'acétate anhydre de cuivre.

Ces procédés, dont plusieurs ont reçu une application industrielle, ne conduisent pas directement aux sels purs, mais à des mélanges que l'on doit soumettre à une purification ultérieure pour les priver des produits ajoutés pour favoriser l'attaque du cuivre.

Au contraire, les procédés décrits ci-dessous conduisent, moyennant certaines précautions, à des produits purs, qu'il suffit de faire cristalliser. Ces précautions concernent la purification des matières premières, qui est elle-même parfois plus facile à réaliser que celle du produit final.

On peut par exemple envisager les réactions suivantes:



(a) - sauf que l'anhydride formique n'existe pas.

Ces réactions se font avec dégagement de chaleur.

On a essayé de préparer industriellement l'acétate de cuivre neutre par l'un de ces procédés (44): on a fait agir l'acide acétique sur l'oxyde, préparé lui-même par électrolyse, mais on a reconnu la possibilité d'un enveloppement partiel des grains d'oxyde CuO par le sel neutre, peu soluble, qui se dépose sur eux et empêche une attaque complète.

On a également obtenu l'acétate neutre par action de l'acide acétique sur l'hydroxyde de cuivre. Celui-ci était obtenu par précipitation à partir du sulfate (45) ou par électrolyse (46).

Le prix de revient des anhydrides et la réaction incomplète et difficile qu'ils donnent avec l'oxyde prohibent leur emploi.

Un autre procédé consiste à faire agir l'acide voulu sur un sel de cuivre convenablement choisi:

Sel de cuivre + acide gras $\rightarrow$ sel de cuivre d'acide gras + acide

Cette réaction sera particulièrement avantageuse, en principe, si l'on part d'un carbonate basique de cuivre, car l'acide carbonique s'élimine facilement en se décomposant. Un brevet a été pris par GUTENSOHN (47) pour protéger ce procédé, qui a été repris par AGTE et GOLYNKO (45), mais leur carbonate de cuivre était impur (ions sulfuriques adsorbés, d'après les auteurs eux-mêmes).

Enfin, on peut procéder par double décomposition saline, comme le fait remarquer LAUTIE (48). On peut écrire par exemple



Dans les deux premières réactions, c'est le sulfate de baryum ou le sulfate de plomb qui est le sel insoluble satisfaisant aux règles de Berthollet; dans la dernière, c'est le sel de cuivre (dans le cas de l'acétate) qui est le sel peu soluble.

On n'a pas préparé dans l'industrie, à notre connaissance, de sels de cuivre des acides gras par double décomposition à partir de sels de cuivre et de sels de baryum, mais AGTE et GOLYNKO (45) signalent la préparation industrielle, en solution, de l'acétate de cuivre, par action du sulfate de cuivre sur l'acétate de calcium, à 80°C , en présence d'acide acétique en excès pour éviter l'hydrolyse du sel de cuivre et diminuer la solubilité du sulfate de calcium.

CHAPTAL (49) a proposé de préparer l'acétate de cuivre par mélange de solutions de sulfate de cuivre et d'acétate de plomb, décantation de la solution surnageante et cristallisation. Cette préparation est également indiquée par J.B. RIVET (50).

BADOLLIER (51) prépare l'acide acétique par chauffage à sec d'un mélange de sulfate de cuivre et d'acétate de plomb. Tout revient à distiller de l'acétate de cuivre, mais sans toutefois l'isoler effectivement.

TROOST et PECHARD (52) et P. BAUD (53) indiquent la préparation de l'acétate de cuivre par mélange des solutions chaudes de sulfate de cuivre et d'acétate de sodium. On n'a trouvé aucune indication complémentaire sur ce procédé dans les ouvrages consultés (chimie pure, chimie industrielle, technologie, etc...). Le brevet MOREL (46) et le brevet de la Société des Produits Chimiques de Clamecy (39) font tous deux état de cette préparation par double décomposition, et l'exactitude du renseignement nous a été confirmée verbalement par un industriel qui nous a signalé de plus un inconvénient de cette méthode: la difficulté d'éliminer le sulfate de sodium, qui recouvre souvent d'un dépôt blanc efflorescent l'acétate de cuivre obtenu.

Devant une telle abondance de procédés, il a fallu faire un choix. Certaines méthodes ont été essayées et abandonnées pour diverses raisons. L'oxyde de cuivre peut être préparé facilement, mais en poudre fine, et il est alors difficile à laver, ou en poudre plus grossière, et il réagit difficilement, comme l'ont remarqué IOFA et GLYACHKO.

GURVICH (44) et nous-même. Le carbonate de cuivre réagit bien sur l'acide formique, mais avec l'acide acétique, les grains de ce corps s'enrobage facilement d'acétate neutre, et l'attaque est incomplète (expériences personnelles), tandis qu'avec l'acide propionique, on est conduit à un sel basique d'après PICKERING (54).

Parmi les procédés de double décomposition utilisables au laboratoire, il semble que seuls conviennent ceux qui font intervenir le sulfate de baryum comme résidu pratiquement insoluble dans les conditions de la réaction. On a effectivement réalisé une préparation de formiate de cuivre à partir de formiate de baryum et de sulfate de cuivre. Mais on s'est trouvé en présence d'une grosse difficulté pratique: on a une masse importante de sulfate de baryum (233 g par mole de sel de cuivre), sel mal cristallisé en très fines particules. On ne peut faire bouillir longtemps la solution du sel cuivrique dans le but de faire grossir les cristaux de sulfate de baryum, sous peine de décomposer le produit cherché (ions HCOO^- réducteurs et Cu^{++} oxydants). Avec les autres sels de cuivre, il y aurait eu en plus le risque d'hydrolyse. Il est difficile d'essorer le sulfate de baryum, et de le laver pour l'épuiser. Si on le fait, on a un grand volume de solution à concentrer et à évaporer.

En résumé, on a cherché à réaliser la préparation des sels nécessaires aux diverses expériences envisagées, dans des conditions où l'on espérait obtenir du premier coup une grande pureté, c'est-à-dire qu'on est parti chaque fois de produits soigneusement purifiés.

On a préparé l'acétate et le propionate à partir des acides eux-mêmes et de l'hydroxyde de cuivre, la durée du lavage de l'hydroxyde étant compensée par la facilité de la réaction ultérieure et la pureté des sels finaux, ainsi que leur cristallisation facile. Le formiate a été préparé par ce même procédé, ou à partir du carbonate basique, plus facile à laver que l'hydroxyde.

Ces divers produits, carbonate et hydroxyde, ont été employés également pour diverses autres réactions, ainsi que l'oxyde noir CuO . On va donc décrire rapidement leur préparation à l'état pur.

A.- Préparations des produits intermédiaires.

I.- Préparation de l'hydroxyde de cuivre.- Cette préparation a fait l'objet de soins spéciaux. La méthode générale suivie est celle de WEISER, MILLIGAN et COOK (55). On dissout une mole de sulfate de cuivre pentahydraté (recristallisé) dans trois litres d'eau, à froid, ou en portant le tout vers 60 à 80°C . Tout en agitant vivement la solution, on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque pure concentrée. Il se produit un précipité de sulfate basique $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, analogue à la brochantite naturelle. On continue l'addition d'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide prenne la teinte bleue du complexe cupriamminé. Le virage de la teinte générale vert bleu (a) à la coloration plus bleue (b) du complexe cupriamminé n'est pas très visible. Aussi dépasse-t-on généralement le point exact du virage, mais cela est sans importance. On amène le volume de la solution à quatre litres environ et on agite pendant une demi-heure.

On laisse alors le précipité se déposer, ce qui se fait plus ou moins bien, plus ou moins rapidement, suivant la grosseur des grains et suivant qu'on a opéré à chaud ou à froid. Le produit obtenu en chauffant légèrement se dépose toujours plus vite. Après quelques minutes de repos, il est facile de décarter les $9/10$ èmes environ du liquide surnageant. On lave deux fois à l'eau distillée (3 l.) et on décante chaque fois les $9/10$ èmes du liquide. On peut également essorer sur verre fritté n°3 et se contenter d'un lavage sur filtre.

On fait alors dissoudre 40 g de soude (1 mole) dans 500 cm^3 d'eau froide. Comme il ne reste plus dans le précipité que le quart des ions sulfuriques initiaux, cette quantité de soude est théoriquement

-
- (a)- vert jaune du précipité + bleu pâle de la solution diluée
 - (b)- vert jaune du précipité + bleu violacé de complexe cupriamminé

le double de la quantité nécessaire pour éliminer les ions SO_4^{--} qui restent. Le précipité de sulfate basique est remis en suspension en agitant fortement (3 l. $\frac{1}{2}$ d'eau) et on ajoute la soude rapidement.

En quelques minutes, le précipité passe du vert jaunâtre au bleu franc, tout en augmentant considérablement de volume (environ 5 à 7 fois le volume apparent initial). La suspension devient beaucoup plus visqueuse. Le précipité d'hydroxyde se dépose mal, mais on peut cependant l'essorer assez facilement sur verre fritté n°3. Le précipité est remis plusieurs fois en suspension dans l'eau (4 litres chaque fois) et essoré. Il se dépose un peu mieux chaque fois et devient plus pâle.

Après 5 lavages, le gros du précipité se dépose bien, en quelques minutes, mais le liquide surnageant reste bleu, avec un aspect moiré. On peut décarter près des $\frac{2}{3}$ du liquide, qui contient une petite quantité d'hydroxyde de cuivre en suspension, facile à séparer sur un verre fritté. L'hydroxyde ainsi obtenu est extrêmement ténu. Au microscope électronique, il présente l'aspect de la figure 1 (Planche I). Il est très nettement cristallin comme le montre la figure 3. Il se conserve assez mal et noircit au bout de quelques mois. L'analyse a donné: Cu % tr.: 63,14; calc.: 65,13.

Le reste du précipité (fig.2, pl.I), bien essoré, est porté à la glacière ou abandonné à l'air libre, dans le laboratoire. Il perd la majeure partie de l'eau qu'il contient et reste bleu pendant plusieurs mois. Ce n'est pas de l'hydroxyde rigoureusement pur (Cu % tr.: 62,96; calc.: 65,13). Il contient encore un peu d'eau. La courbe thermogravimétrique obtenue avec un tel hydroxyde (ainsi qu'avec le précédent) met en évidence l'excès d'humidité que contient toujours ce produit (fig.59).

II.- Préparation de l'oxyde de cuivre.- Il est bien connu que les oxydes métalliques préparés par calcination des nitrates ou carbonates correspondants sont très difficilement solubles dans les acides, même forts comme les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique. A plus forte raison doivent-ils être encore plus difficilement attaqués par les acides organiques ou par les solutions de leurs sels. Aussi a-t-on préparé en milieu aqueux l'oxyde de cuivre nécessaire à nos expériences.

a)- l'hydroxyde de cuivre préparé sans précautions spéciales, par action de la soude sur une solution de sel cuivrique, se transforme rapidement en un produit verdâtre, puis brun et enfin brun noir ou noir. Il y a déshydratation spontanée, même en présence d'eau. Cette action est favorisée par élévation de température.

Pour effectuer cette préparation, on fait dissoudre à chaud du sulfate de cuivre et on ajoute progressivement une solution de soude en excès, en agitant constamment.

L'oxyde de cuivre obtenu se présente sous forme d'une suspension très fine. On peut le débarrasser de l'excès de soude et du sulfate de sodium qui l'imprègnent par des lavages à l'eau distillée, suivis de décantations. Le lavage sur filtre est à peu près impossible, même si l'on s'aide du vide de la trompe à eau.

Au microscope, le produit final se présente sous la forme de très petits grains, de forme indéfinie, et même indéfinissable, car la plupart apparaissent sous forme de points entourés d'anneaux de diffraction, tant leurs dimensions sont réduites. Ils montrent nettement l'agitation brownienne.

L'analyse donne une teneur en cuivre de 73,20 % (Cu% calc.: 79,88). L'analyse thermogravimétrique montre que l'oxyde ainsi préparé contenait encore une petite quantité d'eau qu'il ne perd complètement que vers 380°C (fig.59).

b)- une autre préparation consiste à décomposer à chaud un complexe aminé, en présence d'eau. On traite une certaine quantité de solution de sulfate de cuivre par l'ammoniaque en excès et on ajoute à la res-

dissoudre complètement le sel basique et l'hydroxyde obtenus transitoirement.

Dans un grand erlenmeyer, on fait bouillir de l'eau en aspirant à la trompe de l'air qui barbote dans le liquide et on ajoute par petites portions la solution ammoniacale précédente. On obtient ainsi une poudre noire, très fine d'oxyde CuO , très dense, facile à laver sur verre fritté. Cette poudre est accompagnée de fines écailles produites sur les parois du vase.

Cet oxyde contient 78,49 % de cuivre (calc.: 79,88%) et l'analyse thermogravimétrique montre également qu'il contient de l'eau (fig.59) qui ne part complètement que vers 394°C .

Dans tous ces corps, l'eau ne semble s'éliminer complètement qu'au dessus de son point critique.

III.- Préparation du carbonate basique de cuivre.- Les expériences de Mlle S. HEMAR (56) laissent dans une certaine perplexité celui qui veut préparer du carbonate basique de cuivre. Ce sel va-t-il cristalliser rapidement ou mettre plusieurs jours ou plusieurs semaines ? Quelle concentration faut-il utiliser pour les solutions de sel cuivrique et de carbonate ou de bicarbonate alcalin ? Quel sel cuivrique employer pour cette préparation ?

Il semble déjà certain qu'on doit verser la solution cuivrique dans un excès de solution de carbonate, mais un certain nombre d'essais n'ayant pas conduit à des résultats constants, on a dû mettre au point un procédé qui s'est trouvé être pratiquement identique à celui de C.T.HSU (57).

Des expériences de Mme M.L.BROUTY (58) et de HEUBEL (59), il résulte que l'addition de soude à une solution de sulfate de cuivre donne d'abord le sulfate basique (1,3,1), que l'excès de soude décompose ensuite, en éliminant les ions sulfuriques et en libérant l'hydroxyde lui-même.

On peut penser qu'il y a d'abord précipitation d'hydroxyde, sur lequel l'excès de solution cuivrique réagit pour donner aussitôt le sel basique, conformément aux expériences déjà citées (10).

Il est connu que le sulfate de cuivre en solution agit lui-même sur le carbonate basique de cuivre pour donner le sulfate insoluble (1,3,1) (60).

Par conséquent, si on ajoute une solution de carbonate de sodium à une solution de sulfate de cuivre, on peut supposer que l'on a une réaction instantanée du sulfate de cuivre en excès sur le carbonate de cuivre très divisé précipité localement par la solution de carbonate alcalin.

Ensuite, il est probable que la solution de carbonate alcalin agira mal sur le sulfate basique pour le transformer en sulfate basique. Il faut remarquer en effet que dans le sulfate (1,3,1), il y a un ion SO_4^{--} pour 4 atomes de cuivre, alors que dans le carbonate basique, qui est du type (1,1), il y a un ion CO_3^{--} pour deux atomes seulement de cuivre. On a dans ce cas à réaliser une réaction entre phase liquide (contenant les ions carboniques) et phase solide (sulfate basique). Il n'y a pas seulement remplacement d'un ion bivalent par un autre, il y a fixation supplémentaire d'ions carboniques à la place d'hydroxydes. Il ne faut donc pas s'étonner des résultats inconstants obtenus dans certains modes opératoires, ni du caractère impur de certaines préparations, caractère reconnu par les auteurs eux-mêmes (45). Il ne faut peut-être d'ailleurs pas parler d'ions sulfuriques "adsorbés", mais plutôt d'ions restés en combinaison, non éliminés par le carbonate de sodium.

Ces études seront reprises par ailleurs, mais on peut dire que l'addition de sulfate de cuivre dans la solution de carbonate en excès, suivant la technique de C.T.HSU (57) ne conduit pas à ces inconvénients.

On opère comme suit: on prépare séparément 1,100 litre de solution M de carbonate de sodium ($M=106$ pour le sel anhydre), en dissolvant 116,6 g du sel anhydre dans la quantité d'eau voulue, et

1 litre de solution M de sulfate de cuivre ($M=249$ pour le pentahydrate). On agite la solution de carbonate et on y ajoute lentement et régulièrement la solution de sulfate. Ce n'est que lorsque les $3/4$ environ du sulfate ont été ajoutés que l'on constate un dégagement de gaz carbonique. La fin de l'addition du sulfate doit être conduite avec précaution.

Le précipité obtenu est bleu pâle. On l'agite pendant une demi-heure environ et on laisse reposer une nuit. On obtient ainsi un précipité vert (malachite), grenu, se déposant bien après avoir été agité et remis en suspension. Il est toujours préférable, lorsqu'on dispose déjà d'une certaine quantité de malachite artificielle, d'en ajouter un gramme environ au précipité bleu clair, d'apparence amorphe, dont on favorise et accélère ainsi la cristallisation.

Le précipité de carbonate basique est lavé plusieurs fois par décantation pour enlever la majeure partie des sels solubles qui l'imprègnent (carbonate en excès et sulfate de sodium). Il est essoré sur verre fritté, remis en suspension plusieurs fois, puis lavé une dernière fois sur filtre et mis à sécher.

Dans son travail, C.T.HSU (57) ne s'est occupé que du rapport de l'oxyde de cuivre au gaz carbonique, rapport CuO/CO_2 , qu'il a trouvé égal à 2, et non de la formule exacte du précipité, ni de sa teneur exacte en eau. Ce point nous a paru au contraire très intéressant. La détermination du cuivre nous a donné les valeurs suivantes: Cu % tr.: 54,97 55,37. Un autre échantillon du même sel, préparé dans une bombe calorimétrique, par action du gaz carbonique sur une suspension d'hydroxyde de cuivre, nous a donné: Cu % tr.: 55,32.

La formule $\text{Cu}(\text{CO}_3)$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ correspond à une teneur en cuivre de 55,22 %. Il semble bien que l'on obtienne par ce procédé un composé très bien défini. L'analyse thermogravimétrique (fig.59) montre cependant que l'eau part progressivement, comme si elle était adsorbée seulement, et non combinée.

Au microscope, le produit obtenu se présente sous l'aspect de globules arrondis, verdâtres.

La recherche des ions sulfuriques a été négative.

B.- Préparation des formiates de cuivre.

Les auteurs qui nous ont précédé ont, pour la plupart, cherché à obtenir les divers sels neutres cristallisés, anhydre ou hydratés, par évaporation à l'étuve, à des températures déterminées, et en solution acide, de formiate de cuivre étendu (24).

Outre le caractère fastidieux de cette opération et le risque d'oxydation-réduction réciproque des constituants du sel lui-même, nous avons reconnu la possibilité de réactions accessoires si la quantité d'acide présent est initialement faible ou nulle (voir ch.III).

C'est pourquoi nous avons cherché à éviter d'une façon générale des évaporations à l'étuve. C'est ce qui nous a fait abandonner les procédés par double décomposition où il fallait épuiser par l'eau le sel insoluble, puis concentrer une solution très étendue.

On a cherché au contraire à faire cristalliser les divers produits désirés directement au cours de leur préparation ou par variation de leur solubilité avec la température, ou avec la nature du solvant, plutôt que par concentration à température constante.

I.- Formiate neutre de cuivre anhydre (1,0,0).- Contrairement à ce qui semble ressortir de la lecture des anciens mémoires, le formiate neutre anhydre est très facile à obtenir.

On peut partir de carbonate basique sec (malachite artificielle) ou d'un gâteau bien essoré de ce corps et ajouter goutte à goutte de l'acide formique pur (97-98 %, le reste étant de l'eau). La réaction est très vive et le milieu s'échauffe fortement. Le gaz carbonique s'échappe tumultueusement et, à condition de mettre un excès assez net d'acide formique (10 % environ), on transforme tout le carbonate de cuivre en formiate; une faible partie de celui-ci est en solution dans le peu d'eau restée dans la malachite ou formée au cours

de la réaction, le reste se trouve sous forme d'une pâte d'apparence amorphe, mais formée en réalité de très fins cristaux du sel anhydre. On peut essorer cette pâte sur verre fritté n°3 et laver à l'alcool à 95°. On obtient une poudre mate, bleu vif, constituée par du formiate anhydre pur ($\text{Cu} \%$ tr.: 41,44 41,28; calc.: 41,37).

On peut également précipiter une solution concentrée, chaude et peu acide (pour qu'elle renferme une quantité notable de sel dissous) au moyen d'un grand excès d'acide formique. Si l'addition de ce dernier est faite assez lentement, les cristaux qui se séparent sont un peu plus gros que précédemment, tout en restant de très faibles dimensions. La poudre obtenue est beaucoup plus brillante. On n'a jamais obtenu de gros cristaux de ce sel.

Bien entendu, par refroidissement, les solutions concentrées de formiate, neutres ou acides, laissent déposer les hydrates (1,0,2) et (1,0,4), et non le sel anhydre.

Nous verrons (ch. XIII) qu'il ne semble pas possible d'obtenir le formiate anhydre pur par séchage à l'étuve de l'un ou l'autre de ses hydrates. C'est ce qu'ont déjà remarqué A.W.DAVIDSON et V.HOLM (61), mais sans en donner d'explication.

Une méthode de dessiccation intéressante du tétrahydrate est celle employée par Mlle Colette BECUE (62), qui entraîne l'eau dans un azéotrope avec le benzène. Ce travail n'ayant été connu de nous qu'après la mise au point des autres procédés, nous n'avons pas employé cette méthode.

D'autres essais de déshydratation au moyen de l'acétone ont conduit à un échec en ce qui concerne la préparation du sel anhydre, mais à une réaction différente intéressante. On les trouvera décrits plus loin (ch. VI).

II.- Formiate neutre de cuivre dihydraté (1,0,2). - Nous avons essayé de préparer ce sel par déshydratation du tétrahydrate (1,0,4), par hydratation du formiate anhydre (1,0,0), et par précipitation par l'alcool à partir d'une solution aqueuse concentrée.

a) - le formiate (1,0,4), abandonné à l'air sec, s'effleurit en prenant une couleur bleue plus foncée. Cependant, la réaction n'est pas régulière. Quelques cristaux semblent passer à l'état de sel anhydre, bleu vif assez foncé, alors que d'autres n'ont pas été transformés, et que la majeure partie du sel est sous forme de dihydrate. Cette hétérogénéité est visible par suite de la couleur non uniforme du produit.

Si l'on place le sel (1,0,4) dans l'appareil représenté par la figure 4, au-dessus d'une plaque de verre fritté n°3, et si l'on fait le vide par dessous, en ménageant en haut une faible rentrée d'air sec, on constate que l'eau part progressivement, mais toutefois assez vite, et que le sel prend un volume apparent beaucoup plus faible. Il y a rupture des cristaux assez fins employés au début, et tassement prononcé du produit pulvérulent obtenu. On agit de temps en temps pour homogénéiser la substance, qui devient nettement plus bleue qu'au départ. En laissant le tout en repos, le sel pâlit en quelques jours, au point de devenir presque blanc. Dans les deux cas, il correspond au dihydrate, comme le montrent les analyses effectuées ($\text{Cu} \%$ tr.: 33,29; calc.: 33,51).

On signalera toutefois que la solution du sel dans l'eau pure est légèrement louche, ce qui correspond sans doute à une faible hydrolyse ou du moins à un départ d'acide formique et formation d'un sel basique.

Les cristaux ainsi obtenus, bleu pâle, opaques, ont gardé la forme extérieure pseudo-cubique des cristaux initiaux du sel (1,0,4) et sont tout parsemés de fines lignes sombres, délimitant de très petits domaines.

b) - le formiate anhydre (1,0,0), obtenu à partir de malachite et d'acide formique en léger excès (2 à 3 %) et maintenu à l'étuve à

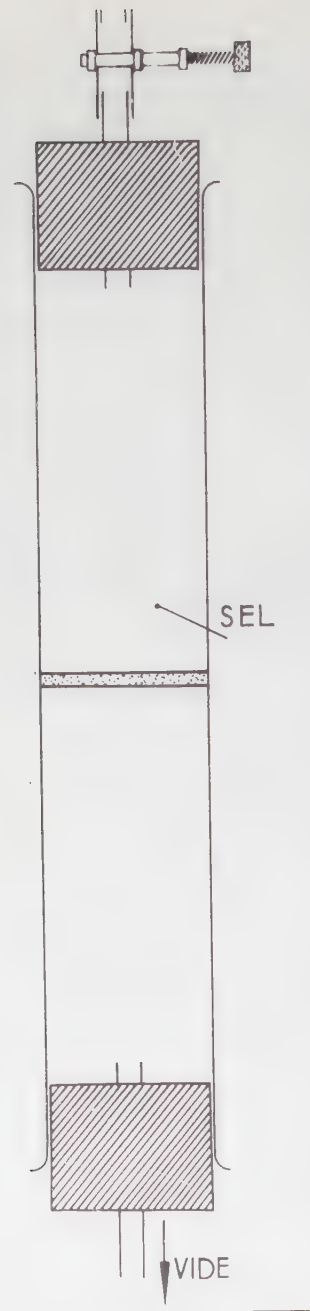


Figure 4

55-60°, se transforme peu à peu en dihydrate, surtout contre les parois du récipient. On aperçoit quelques cristaux plus clairs que ceux du sel anhydre. La cristallisation progresse mal dans le milieu constitué par une pâte assez épaisse de sel anhydre et de solution saturée. Il est nécessaire d'immerger les cristaux formés au voisinage de la surface du liquide et d'agiter fortement pour disperser les germes dans tout le milieu.

Lorsque la transformation est complète, ce qu'on reconnaît à la couleur et à l'aspect cristallin de la masse solide, on essore rapidement sur verre fritté, on lave à l'alcool à 95° et on laisse sécher à l'air.

Les cristaux obtenus sont beaucoup plus gros que ceux du formiate anhydre initial. Leur composition correspond à la formule (1,0,2).

c)- une solution concentrée de formiate, neutre ou légèrement acide, versée dans un assez grand volume d'alcool à 95°, ou additionnée de cet alcool (l'ordre de mélange semble être sans importance), donne un précipité verdâtre, très fin, difficile à séparer, accompagné parfois d'une masse très visqueuse, verdâtre également, s'attachant fortement aux parois du récipient, et dont l'étude sera reprise plus loin (ch.VI). On a essayé plusieurs fois sans grand succès de filtrer la solution obtenue; le verre fritté est rapidement colmaté.

Il semble préférable de décantier rapidement la suspension pour la séparer de la masse pâteuse du fond. Elle présente alors une teinte nettement verte, qui passe assez rapidement au bleu clair, à mesure que des cristaux se forment, pour donner un dépôt abondant d'écailles hexagonales ou d'aiguilles ou de cristaux plus massifs (fig.5, 6, 7, pl.I). Ces cristaux sont essorés sur verre fritté, lavés à l'alcool à 95° et abandonnés au séchage à l'air. Les cristaux sont alors stables. Ils correspondent au formiate (1,0,2) (Cu tr.: 33,40 %; calc.: 31,51).

Ce dernier procédé semble être de loin le plus commode pour préparer le sel (1,0,2). Il a comme inconvénient de laisser des quantités importantes de sel neutre en solution alcoolique assez diluée. Il est possible de récupérer l'alcool par distillation. Il reste un résidu salin, qui peut être parfois un sel basique.

III.- Formiate neutre de cuivre tétrahydraté (1,0,4).- Ce sel s'obtient facilement par refroidissement des solutions concentrées, légèrement acides, de formiate de cuivre. Après filtration pour éliminer les sels basiques éventuellement présents, on verse la solution dans un bûcher, refroidi par l'eau courante, et on agite. On atteint rapidement la sursaturation de la solution; l'addition d'un petit cristal de tétrahydrate et l'agitation du milieu donnent bientôt un abondant dépôt de cristaux assez petits (0,5 à 1 mm), de dimensions assez uniformes pour un même lot. Un refroidissement lent donne des cristaux beaucoup plus gros (2 à 3 cm de côté), présentant souvent des gradins assez visibles (voir chapitre VI).

Il nous est arrivé fréquemment de laisser du formiate anhydre, en présence d'une solution saturée froide, se réhydrater spontanément. Il se forme alors une couche de tétrahydrate à la surface, qui gêne la progression ultérieure de la cristallisation. Plusieurs fois le bûcher dans lequel se faisait cette réhydratation s'est brisé sous la poussée des cristaux.

Ce phénomène de l'éclatement d'un bûcher est difficile à expliquer si l'on considère que celui-ci est cylindrique et que l'on ne peut invoquer la formation d'un "bouchon". Il est encore plus difficile à expliquer dans le cas d'entonnoirs en verre fritté évasés vers le haut, où l'hydratation du formiate (1,0,0) en formiate (1,0,4) a également causé des dégâts matériels.

Et surtout, quand on compare les volumes respectifs du sel (1,0,4) et de ses constituants, on est encore plus surpris. Les "Tables critiques internationales" (I.C.T.) (63) donnent, sans citer de référence, pour le sel anhydre, une densité de 1,831 à 20°C. Cette valeur est en réalité celle que SCHRÖDER (64) donne pour le tétrahydrate. Nous avons donc dû faire la détermination de la densité du sel anhydre. Nous avons opéré par la méthode du flacon, avec de l'acétone anhydre, et nous avons trouvé

$$d_4^{22} = 2,439 \quad \text{pour le formiate (1,0,0)}$$

ce qui fait, pour une masse molaire $M = 153,575$ un volume molaire de $62,96 \text{ cm}^3$. Prenons pour 4 moles d'eau un volume de 72 cm^3 (volume certainement un peu faible pour la température de 22°). On a

$$V_{\text{sel anh.}} + V_{\text{eau}} = 134,96 \text{ cm}^3 \quad \text{calculé pour le sel (1,0,4)}$$

Par ailleurs, le tétrahydrate a une densité (mesurée)

$$d_4^{18} = 1,812 \quad \text{pour le formiate (1,0,4)}$$

d'après BRILL et EVANS (65). La valeur 1,795 donnée par les I.C.T. (65) est celle obtenue pour les gros cristaux et c'est une valeur ancienne. D'ailleurs, elle ne donnerait pas un grand changement. La valeur 1,812 correspond avec les déterminations par les rayons X des dimensions de la maille cristalline par KABRAJI (66) et par KIKUYAMA, IBAMOTO et MATSUO (67). On en déduit pour le volume molaire du tétrahydrate ($M = 225,655$) la valeur

$$V_{\text{tétrahydrate}} = 124,52 \text{ cm}^3 \quad \text{mesuré pour le sel (1,0,4)}$$

Il y a donc, au cours de l'hydratation du sel anhydre en tétrahydrate, une contraction résultante totale de $10,44 \text{ cm}^3$ par mole, soit 7,7% de la valeur calculée théoriquement (voir note ci-dessus).

Des phénomènes semblables (éclatement d'un récipient sous l'influence d'une cristallisation, causée une contraction réelle) sont connus pour d'autres corps.

BUCKLEY (68) signale par exemple l'hydratation du plâtre (dihydrate) en gypse (dihydrate du sulfate de calcium), qui se fait avec une diminution de volume de 7 % et qui peut néanmoins faire éclater un tube à essais, cylindrique lui aussi!

Certains auteurs admettent dans ces cas l'existence d'une force de cristallisation, faisant développer certaines faces cristallines, malgré la pression qu'elles subissent. Il suffit que ces faces soient

constamment alimentées par la solution sursaturée du soluté qui leur donne naissance. Dans le cas présent, ce sera la solution du sel anhydre, ou éventuellement du dihydrate, sursaturée par rapport au tétrahydrate.

NOTE: KABRAJI (66) et KIRIYAMA, IBAMOTO et MATSUO (67) donnent respectivement pour les paramètres de la maille cristalline du sel (1,0,4):

$$\left. \begin{array}{l} a = 8,156 \text{ \AA} \\ b = 8,128 \\ c = 6,290 \end{array} \right\} (66)$$

$$\left. \begin{array}{l} a = 8,18 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b = 8,15 \pm 0,02 \\ c = 6,35 \pm 0,02 \end{array} \right\} (67)$$

Tous prennent la valeur $\beta = 101^{\circ}5'$ donnée par GROTH (63). Le calcul conduit aux valeurs ci-dessous du volume molaire du sel

$$123,23 \text{ cm}^3$$

$$125,11 \text{ cm}^3 \text{ (valeur moyenne)}$$

en admettant, comme l'ont fait les auteurs, qu'il y a deux molécules par maille, et en prenant pour le nombre d'Avogadro la valeur

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Par ailleurs, KABRAJI (70) et MATA PRASAD et HIRALAL MOTILAL MAPARA (71) ont étudié le dihydrate, pour lequel ils donnent

$$\left. \begin{array}{l} a = 8,9498 \text{ \AA} \\ b = 6,7256 \\ c = 8,2355 \end{array} \right\} (70)$$

$$\left. \begin{array}{l} a = 8,952 \text{ \AA} \\ b = 6,726 \\ c = 8,235 \end{array} \right\} (71)$$

Tous prennent la valeur $\beta = 96^{\circ}38'$ donnée par GROTH (69). Le même calcul conduit aux valeurs suivantes du volume molaire du sel dihydraté:

$$74,14 \text{ cm}^3$$

$$74,16 \text{ cm}^3$$

en admettant que la maille cristalline contient 4 molécules. KABRAJI (70) a d'ailleurs trouvé expérimentalement pour la densité du dihydrate la valeur 2,560 qui donne un volume de $74,06 \text{ cm}^3$ pour la masse molaire $M = 189,605$ du dihydrate.

En admettant pour 2 moles d'eau un volume (un peu faible) de 36 centimètres cubes, on a

$$V_{\text{sel anh.}} + V_{\text{eau}} = 98,96 \text{ cm}^3 \text{ calculé pour le dihydrate}$$

alors que le volume molaire réel est de $74,15 \text{ cm}^3$. Il y a donc une contraction de $98,96 - 74,15 = 24,81 \text{ cm}^3$ soit 25,0 %, si l'on compare le volume réel et le volume calculé à partir des volumes des constituants.

Lors de l'hydratation en tétrahydrate, on aurait

$$\begin{aligned} V_{\text{dihydrate}} + V_{\text{eau}} &= 74,15 + 36 \\ &= 110,15 \text{ cm}^3 \text{ calculé pour le tétrahydrate} \end{aligned}$$

alors que le volume molaire réel est de $124,52 \text{ cm}^3$ (d'après les mesures de densité). Il y aurait donc une augmentation de volume, au cours de l'hydratation du dihydrate en tétrahydrate, de $124,52 - 110,15 = 14,37 \text{ cm}^3$ soit 13 %.

Y a-t-il hydratation directe du sel anhydre en tétrahydrate (avec une contraction de 7,7 %, et cependant rupture des récipients), ou passage par l'intermédiaire du dihydrate (avec contraction lors de la formation de ce sel, puis augmentation de volume lors de son hydratation complète)? Il n'est pas possible de répondre à cette question. Cependant, cette dernière hypothèse ne suffirait pas à expliquer la rupture de récipients cylindriques, et encore moins celle de récipients évasés vers le haut!

C.- Préparation des acétates de cuivre.

Les acétates neutres de cuivre sont au nombre de trois, un sel anhydre, un mono et un pentahydrate. C'est le monohydrate qui est le plus facile à obtenir, et c'est de lui qu'on part pour préparer les deux autres.

I.- acétate neutre de cuivre monohydraté (1,0,1).- L'acétate neutre monohydraté s'obtient par action de l'acide acétique sur une bouillie épaisse d'hydroxyde de cuivre. La température de la masse réactionnelle s'élève fortement. La solubilité de ce sel est assez faible, même à chaud, pour que la majeure partie du produit précipite. La pénétration de l'acide acétique à travers l'hydroxyde se fait bien, et la transformation est complète. On obtient de l'acétate neutre seulement, à condition de mettre assez d'acide. Ce n'est pas le cas si l'on part de malachite, dont les grains, même très fins, s'enrobbent souvent d'acétate cristallisé, si bien que le produit final donne un résidu insoluble dans l'eau.

Les cristaux obtenus de cette façon sont de dimensions à peu près uniformes pour un même lot (0,5 à 1 mm suivant les préparations). Ils sont simplement essorés et mis à sécher.

Le faible intervalle de stabilité du pentahydrate dans l'échelle des températures (voir plus loin) et le grand intervalle de stabilité du monohydrate dans l'échelle des concentrations en acide acétique [SANDVED (72)] font qu'on ne risque pas d'obtenir d'autre produit dans cette préparation [pentahydrate, ou sel anhydre, ou même sel acide $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CH_3COOH]. De plus, le monohydrate est assez stable à l'air, à la température ordinaire.

II.- Acétate neutre de cuivre pentahydraté (1,0,5).- La préparation de ce sel a été décrite pour la première fois par WÖHLER (32,33). Elle est très imprécise. D'après cet auteur (33), on peut partir d'acétate neutre ou d'acétate basique, qu'on fait dissoudre dans de l'eau additionnée d'acide acétique (mais pas trop, sans d'ailleurs préciser), vers 60°, sans atteindre la saturation. On fait alors refroidir à température pas trop basse (non fixée) et on obtient au bout de quelques jours de volumineux cristaux bleus....

ASTRE (34) a trouvé cette description trop vague. Aussi en a-t-il donné une autre dans laquelle figurent des valeurs numériques, les densités limites pour lesquelles on obtient soit le sel bleu seul (pentahydrate), soit le sel vert seul (monohydrate), soit un mélange des deux. Malheureusement, la seule densité est insuffisante pour déterminer complètement la composition d'un mélange ternaire eau-acide acétique-acétate de cuivre.

Le problème délicat est évidemment l'obtention du premier cristal d'acétate (1,0,5), mais au moment où l'on a des germes de cette forme cristalline, la préparation d'une quantité importante de ce sel est d'une grande simplicité.

Il a fallu attendre longtemps pour obtenir le premier cristal de pentahydrate, qui est apparu fortuitement dans une solution presque saturée et assez acide (Acétate: 5 % en poids; acide libre: 4,8 % en poids), mise à refroidir à l'extérieur, un jour d'hiver, c'est-à-dire dans des conditions tout aussi vagues que celles indiquées par WÖHLER. La solution a déposé des cristaux de monohydrate et de pentahydrate au bout de deux ou trois semaines. Sa densité à 14,5°C a été trouvée égale à 1,039: elle est en-dessous de la limite inférieure indiquée par ASTRE (34) pour l'obtention de cristaux bleus, et pourtant ceux-ci se sont produits!

Avec l'expérience acquise au cours de ce travail, nous conseillons, si l'on n'a pas de germe de sel (1,0,5), de partir d'une solution saturée de monohydrate, en présence d'un excès de ce sel. On y ajoute une ou deux gouttes d'acide acétique pur pour 100 centimètres cubes, pour éviter une hydrolyse éventuelle au cours d'une attente qui peut

être fort longue, et pour le cas où le récipient ne serait pas suffisamment bouché. On place le tout dans un frigidaire, au voisinage, mais un peu au-dessus, de 0°C. Bien que l'ensemble ne soit pas dans les conditions d'équilibre stable correspondant à cette température, il peut y rester indéfiniment (état métastable). Une agitation intermittente peut amener la cristallisation voulue.

Lorsqu'on dispose de germes de sel (1,0,5), on peut partir d'une solution saturée neutre de sel (1,0,1), avec excès de sel, ou d'une quille de cristaux et d'un peu d'eau, sans acide ajouté. La transformation en sel (1,0,5) sera en effet assez rapide pour qu'on n'ait aucun risque d'hydrolyse. La réaction



montre que pour 18,64 g de monohydrate, il faut 72 g d'eau, soit 4 par rapport au sel. On ajoute les germes cristallins dans la solution saturée froide (environ 10°C), ou dans la pâte de cristaux. On porte le tout dans le frigidaire. La transformation en sel pentahydrate se fait avec une augmentation de volume, gênant ainsi la propagation de la cristallisation. On n'a jamais constaté le bris des béchers ou erlenmeyers où s'est faite cette cristallisation, comme on l'avait parfois observé pour le formiate (1,0,4) obtenu à partir du sel anhydre.

Une agitation intermittente, broyage des agglomérats et brassage des cristaux, conduit à une disparition rapide de la phase monohydrate, conformément à la règle des phases. En effet, dans un système à deux constituants indépendants (eau et acétate de cuivre), où l'on a fixé pression totale (1 atmosphère) et température, il ne peut y avoir plus de deux phases, la solution et une phase cristalline. C'est la phase la moins soluble qui va apparaître, c'est-à-dire le sel pentahydraté (voir chap. VII).

Pour éviter le reproche fait à nos prédécesseurs, il faut préciser les limites dans lesquelles on doit se placer.

Dans le cas d'un système binaire, eau-acétate de cuivre, il faut se trouver entre la température d'eutectie $E_5 = -0,72^\circ\text{C}$ correspondant au pentahydrate, et la température de transition de ce sel en monohydrate, $T_{5,1} = 13,70^\circ\text{C}$ (voir chap. VII).

On pourrait utiliser un mélange ternaire, eau-acide acétique-acétate de cuivre. La limite inférieure de température serait certainement baissée, mais la limite supérieure ne saurait être relevée. De plus, même entre ces températures, un excès d'acide dans la solution peut permettre l'apparition d'une phase nouvelle, le sel (1,0,1), ou même provoquer la disparition complète du pentahydrate au profit du monohydrate. Les limites permises pour la concentration en acide acétique n'ont pas été déterminées, c'est-à-dire qu'on n'a pas étudié, dans ce travail, le diagramme ternaire complet.

Acétate neutre de cuivre anhydre (1,0,0). - L'acétate monohydrate se déshydrate assez difficilement à l'étuve à 100°C . Les courbes thermogravimétriques donnent bien un palier à partir de 160° , mais ce palier n'est pas rigoureusement horizontal, ce qui indique une légère déshydratation. D'ailleurs, le sel mis à l'étuve à 105° , qui perd un peu d'eau si l'on attend assez longtemps, donne ensuite une poudre très grossièrement louchée (voir la courbe thermogravimétrique, fig. 10).

La déshydratation par entraînement de l'eau dans un azeotrope eau-alcool, suivant la technique de Mlle BECUE (62) donne de bons résultats. Le produit obtenu garde la forme des cristaux initiaux, ainsi que l'a remarqué WOLFSCHÜTTER et LÜTHI (73). L'acétate anhydre est vert sombre, contrairement à de nombreuses affirmations erronées suivant lesquelles ce sel serait blanc.

Cette persistance de la coloration verte s'explique sans doute par le maintien de la structure à atomes de cuivre associés deux par deux, comme l'ont montré van SLAKKERT et SCHOENING (74). L'eau part sans grand changement dans l'arrangement intime des molécules dans

le cristal. D'après TSUCHIDA, YAMADA et NAKAMURA (75), la liaison, s'il y en a une, entre les molécules d'eau et les atomes de cuivre n'est pas solide dans ce type de composés. On objectera à cette opinion le fait que le sel obtenu par déshydratation donne une solution louche (sel basique), c'est-à-dire qu'une partie au moins des ions acétiques a pu partir au cours même de la déshydratation, l'eau semblant ainsi liée par des forces d'intensité comparable aux forces de liaison des ions acétiques.

Il semblait intéressant, pour obtenir l'acétate anhydre, de partir d'un produit ayant une structure différente, pour voir si l'on n'aboutirait pas également à une structure finale différente pour le sel anhydre.

On est parti de l'acétate ammoniacal $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, préparé suivant les indications de HORN (76). Ce sel, d'une belle couleur violette, possède certainement une constitution interne différente de celle du monohydrate (voir son diagramme de poudre, fig.21). Il perd ses 2 molécules d'ammoniac par chauffage sous vide dès la température de 100°C .

Les divers essais effectués n'ont jamais conduit à un sel autre que le sel anhydre ordinaire vert foncé. Le départ d'ammoniac, qui débute un peu au-dessus de 100°C , et qui se continue jusque vers 175°C (voir courbe thermogravimétrique, fig.69), se fait avec un réarrangement des constituants du cristal qui conduit toujours à la même forme cristalline. La tentative de préparation d'une autre forme a donc été un échec par cette voie.

D.- Préparation des propionates de cuivre.

La préparation des propionates de cuivre ne présente aucune difficulté, si l'on part d'hydroxyde de cuivre et d'un excès d'acide propionique. La réaction de ces corps l'un sur l'autre se fait avec un dégagement de chaleur considérable et donne directement le propionate monohydraté. Celui-ci peut être recristallisé en solution acide (voir au chapitre IV la méthode utilisée pour la purification de l'acétate, par extraction au soxhlet). La solubilité assez forte de ce sel fait qu'une partie importante reste en solution dans l'eau.

Le monohydrate perd facilement son eau à l'étuve à 100°C , plus facilement que l'acétate (1,0,1), et ne se décompose pratiquement pas dans ces conditions. Il présente un important palier de stabilité (palier horizontal: voir chap.XIII, fig.62).

Par ailleurs, si l'on recristallise le monohydrate en solution suffisamment acide (10 à 15 %), on obtient directement le sel anhydre, alors qu'il faut des concentrations en acide beaucoup plus élevées pour obtenir l'acétate anhydre.

Il n'a jamais été possible d'obtenir d'autre hydrate du propionate de cuivre, même en laissant des solutions concentrées de ce sel, légèrement acidulées, dans un frigidaire, pendant plusieurs mois. Même en introduisant des germes de pentahydrate d'acétate, le résultat a été négatif.



Chapitre III

Préparation des sels basiques de cuivre

La littérature chimique abonde en descriptions de préparations de sels basiques de cuivre, dans lesquels le rapport (anhydride/oxyde), ou, suivant notre notation, le rapport (sel neutre/base), prend des valeurs très variées. Il y entre également une quantité d'eau qui diffère d'une préparation à l'autre, d'un auteur à un autre. L'expérience ultérieure ne confirme pas toujours l'existence de tels corps, et beaucoup de prétendues individualités chimiques ne sont en réalité que des mélanges.

Les formiates, acétates et propionates basiques de cuivre semblent échapper à cette règle, en ce sens qu'un petit nombre d'entre eux sont décrits, et l'incertitude à leur sujet peut éventuellement porter sur leur teneur en eau, mais non sur le rapport (sel neutre/base), à part une exception intéressante dans le cas des acétates.

Pour les sels organiques de cuivre, quatre types se présentent à nous (si l'on ne tient pas compte de l'eau) et se résument par les rapports (sel neutre/base) suivants:

2:1 1:1 1:2 1:3

en allant des sels les moins basiques aux plus basiques. Les 4 types ne sont d'ailleurs pas connus pour chacun des acides; ce sont les acétates basiques qui sont les plus nombreux et on n'a décrit qu'un type de propionate jusqu'à présent. Voici un tableau résumant l'état actuel de nos connaissances à ce sujet, un signe (+) indiquant les corps connus:

Tableau 2

Type	2:1	1:1	1:2	1:3
Formiates			+	+
Acétates	+	+	+	+
Propionates		+		

On pourra remarquer que le sulfate de cuivre donne un sel du type (1:2) [BINDER (19)] et que l'on connaît également des produits naturels et des produits de laboratoire du type (1:3), par exemple

sulfate (1,3,0)	brochantite (77,78)
sulfate (1,2,1)	langite (77)
chlorure (1,3,0)	atacamite (79)
nitrate (1,3,0)	gerhardite (80,81)

Ce sont les sels minéraux du type (1:3) qui sont les plus faciles à préparer parmi les sels basiques de cuivre, ce sont eux que l'on obtient par addition d'une solution de base forte (soude, baryte, chaux) ou faible (ammoniaque) à une solution de sel de cuivre, et la fin de précipitation du sel (1,3) pour 1,5 équivalent de base par ion-gramme de cuivre dissous, correspond à un saut brusque du pH de la solution (82). Ce sont eux aussi que l'on obtient par action de solutions de sels neutres sur l'hydroxyde de cuivre fraîchement précipité, ou même sur l'oxyde de cuivre.

La faiblesse des acides organiques, le caractère complexe de leurs sels de cuivre, introduisent des différences de stabilité et une plus grande variété dans leurs sels basiques.

De plus, chaque acide réagit à sa façon, l'acide formique, assez fort, se rapprochant des acides minéraux et faisant la liaison entre ceux-ci et les acides organiques proprement dits.

Dans ce chapitre, on étudiera la préparation des sels basiques en présence d'eau. Les divers produits de déshydratation seront étudiés plus loin (chap.XIII).

A.- Formiates basiques de cuivre.

Deux formiates basiques seulement sont signalés: un sel (1,2,0) par R.BAN (63) et par FOWLES (84) et un sel (1,3,0) par FOWLES (84) (voir tableau 2).

Le plus facile à préparer est le sel (1,3,0) qui peut d'ailleurs servir à l'obtention du sel (1,2,0).

Deux nouveaux formiates, de formules respectives (1,1,0) et (2,1,2), ont pu en outre être préparés.

I.- Formiate basique de cuivre (1,3,0):- Plusieurs procédés conduisent à ce formiate basique. La méthode indiquée par FOWLES (84), qui consiste à faire bouillir une solution diluée de formiate neutre, est à déconseiller formellement. Une solution trop concentrée risquerait de donner le sel (1,2,0) ou un sel moins basique encore, et, de toutes façons, le chauffage prolongé de formiate de cuivre peut donner, par réduction, de l'oxyde cuivreux ou même du cuivre métallique.

On laissera également de côté la précipitation par la soude ou la baryte, bien que l'on obtienne ainsi facilement et à froid le sel basique (1,3,0) (voir chap. XII), mais un excès de base risque de conduire à un lavage difficile ou même à une précipitation partielle de l'hydroxyde, souillant ainsi le sel basique.

Deux procédés nous ont donné d'excellents résultats, la précipitation à froid ou à chaud par l'ammoniaque et la synthèse directe à partir d'hydroxyde et de sel neutre.

a)- précipitation par l'ammoniaque: cette préparation est calquée exactement sur la technique de WEISER, MILLIGAN et COOK (55), pour l'obtention du sulfate basique destiné à produire de l'hydroxyde de cuivre. La solution de formiate neutre est additionnée progressivement, à froid ou à chaud, d'ammoniaque concentrée, jusqu'à coloration bleue nette (ions cupriammine) de la liqueur surnageante. Dans ces conditions, le précipité vert jaunâtre clair obtenu est facile à séparer par filtration sur verre fritté n°3 et à laver sur filtre. Il est grenu, plus fin s'il est obtenu à froid, sans doute cristallin, mais les cristaux ne peuvent pas être étudiés au microscope à cause de leurs très faibles dimensions. On peut observer sur beaucoup d'entre eux le mouvement brownien.

b)- synthèse à partir des constituants: on peut préparer suivant FOWLES (84) et suivant des expériences publiées antérieurement (10) le formiate (1,3,0) par action d'hydroxyde de cuivre sur une solution de formiate neutre, à froid. Cette dernière est utilisée en excès. La formation du sel (1,3,0) est rapide, beaucoup plus que celle du sel (1,2,0) et on s'arrange pour n'avoir pas un excès trop grand du sel neutre. Le produit obtenu, également vert jaunâtre, est facile à laver sur filtre et à séparer par filtration.

Une préparation, effectuée par addition très progressive de formiate neutre à une suspension d'hydroxyde de cuivre a donné des cristaux un peu plus gros (fig. 8, pl. I), et d'une couleur plus prononcée, plus voisine de celle du sel (1,2,0).

Voici les analyses effectuées sur les corps ainsi préparés:

Tableau 3

Mode de préparation	Cu%	C%	H%	Remarques
Action de NH_3 à froid	56,62	5,57	1,88	
	56,69	5,46	1,89	
Action de NH_3 à chaud	56,64	5,59	1,87	
	---	5,62	1,92	
Synthèse directe	56,48	5,43	1,90	
	---	5,52	1,87	
Calculé pour (1,3,0) pour (1,3,1)	56,95	5,38	1,80	Inconnu
	54,74	5,17	2,17	

Le sulfate de cuivre donne soit un sel (1,3,0) (type brochantite) soit un sel (1,3,1) (type langite) [voir BINDER (19)]. On peut se demander si le formiate basique est du premier type ou du second. On remarque en effet de grandes analogies entre formiate et sulfate de cuivre, mais on remarque également que les deux hydrates les plus faciles à obtenir sont respectivement le tétrahydrate (formiate) et le pentahydrate (sulfate), la cinquième molécule d'eau du sulfate étant plus difficile à éliminer (85). Le sulfate (1,3,1) perdrait d'ailleurs sa molécule d'eau supplémentaire seulement par chauffage vers 135°C [BINDER (19)].

Les formiates basiques ainsi préparés n'ont pas été desséchés à l'étuve, mais simplement lavés à l'alcool à 90° et abandonnés à un séchage spontané à la température ordinaire. Néanmoins, malgré la modération du traitement appliqué aux sels obtenus, les teneurs en cuivre, carbone et hydrogène, comparées aux teneurs calculées pour les types (1,3,0) et (1,3,1) sont en faveur du sel anhydre (1,3,0), qui semble exister seul, au moins dans les conditions expérimentales que nous avons réalisées.

II.- Formiate basique de cuivre (1,2,0).- Ce sel qui, selon FOWLES (84) s'obtient par action rapide à l'ébullition, plus lente à froid, d'une solution de formiate neutre sur le formiate (1,3,0) peut s'obtenir facilement comme suit:

a)- on favorise la réaction du sel neutre sur le sel basique en prenant non pas le formiate (1,3,0) sorti du milieu où il a été préparé, puis séché, mais au contraire en prenant le sel précipité par l'ammoniaque, qu'on lave et qu'on essore sur verre frotté, et sur lequel on fait agir, dès la fin du lavage, une solution de formiate neutre.

On opère de préférence à l'étuve à 60°C, pour accélérer la transformation, sans courir le risque d'une décomposition sous l'influence d'une température trop élevée.

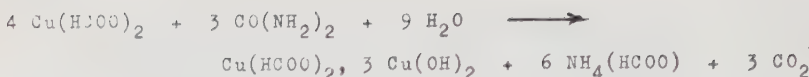
On obtient dans ces conditions un sel facile à filtrer et à laver sur filtre. Il est cristallin et on peut l'examiner aisément au microscope (fig.9, pl.I). Il est alors de couleur vert jaunâtre foncé.

Les cristaux de sel (1,2,0) sont beaucoup plus gros que les cristaux initiaux de sel (1,3,0). Ces derniers subissaient en effet le mouvement brownien, comme on l'a dit plus haut et il était absolument impossible de reconnaître leur forme extérieure au microscope. On ne les voit que sous forme de taches de diffraction. Il est donc à peu près certain que le nombre des grains de sel (1,2,0) est très inférieur à celui des grains du sel (1,3,1) initial, et il est vraisemblable que le grossissement des grains ne se fait pas simplement par l'apport du sel dissous et son introduction dans le réseau cristallin, mais par une véritable dissolution du sel initial, suivie de recristallisation.

b)- une autre préparation a été réalisée à partir d'hydroxyde et de formiate neutre, pris dans les proportions moléculaires (1:1) en présence de peu d'eau. Le but était la préparation éventuelle d'un formiate moins basique, du type (1:1) (voir plus loin). Le mélange fait à froid a été porté à l'étuve à 60° et a donné en réalité une poudre vert jaunâtre assez clair, assez fine, de sel (1,2,0) et une solution assez concentrée de formiate neutre (sel en excès). On est passé par l'intermédiaire du sel (1,3,0).

c)- on a encore eu le sel (1,2,0), en petite quantité, au cours d'un essai de préparation du sel (1,3,0) par action de l'urée sur le formiate neutre à l'ébullition, procédé calqué sur une préparation de sels minéraux basiques (81,86).

L'urée s'hydrolyse à l'ébullition et libère progressivement de l'ammoniaque. On peut écrire par exemple la formation de sel (1,3,0) sous la forme



On a pris 45 g de formiate tétrahydraté (1/5ème ou 4/20 èmes de mole) et 10 g d'urée (3/20èmes de mole + 1 g en excès), le tout dissous dans 500 g d'eau. On a chauffé et, à 90-92°C, le précipité a commencé à se former. À l'ébullition, un abondant dégagement de gaz s'est produit, mais le précipité était peu volumineux. La quantité recueillie (2,60 g) correspond à un rendement de 11,3 % par rapport au cuivre mis en jeu. Il est probable que le formiate d'ammonium produit a stabilisé le formiate de cuivre sous forme de sel complexe (sel double?).

La préparation des sels basiques par BOURGEOIS (81), à partir de sels de cuivre et d'urée, était réalisée en tubes scellés et conduisait à des sels (1,3). LABANUKROM (86) utilisait l'urée, mais à la pression atmosphérique et obtenait également des sels (1,3). Dans ces expériences, il s'agissait uniquement de sels minéraux.

KOMLSCHUTTER et CHRISTEN (87) ont étendu cette méthode à la préparation du formiate (1,3,0), mais ils n'ont précisé ni les concentrations des solutions, ni la température, ni la durée de la réaction. Ils ont dosé séparément l'acide formique et le cuivre du sel obtenu et on peut donc accorder confiance à leurs résultats quant à l'obtention du formiate (1,3,0).

Toutefois, dans nos expériences, la couleur du sel basique précipité (vert jaunâtre assez foncé, malgré la finesse du précipité) nous a fait penser au sel (1,2,0) plutôt qu'au sel (1,3,0). L'obtention du sel (1,2,0) dans ces conditions peut s'expliquer par le fait que l'ammoniac a été libérée petit à petit et que le sel (1,3,0) initiallement formé s'est trouvé aussitôt, et à chaud, en présence d'un excès de formiate neutre dissous, ce qui a permis sa transformation in situ en sel moins basique.

Il faut une remarque générale pour ces sels, la seule détermination du cuivre est insuffisante pour fixer à coup sûr leur identité. En particulier, le sel (1,2,0) et un hypothétique sel (1,3,1) correspondent à des teneurs très voisines en cuivre. La préparation (b) a donné un sel vert jaunâtre relativement assez clair, ressemblant à un sel (1,2,0). La préparation (c) donne un sel ayant la couleur du sel (1,2,0), alors qu'on s'attend à un sel (1,3,0). C'est pourquoi on a fait la encore une analyse complète dont les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4

Méthode de préparation	Cu%	C%	H%	Remarques
à partir de (1,3,0)	54,23	6,95	1,77	
à partir de $\text{Cu}(\text{OH})_2$	54,53	6,91	1,77	
		6,84	1,73	
préparation par l'urée	54,31	6,57	1,55	Vert jaunâtre foncé
pour (1,2,0)	54,67	6,86	1,73	
pour (1,3,1)	54,74	5,17	2,17	Inconnu

Il faut voir là encore qu'il n'y a aucun doute possible quant à l'identité des sels obtenus.

2.- Nouveau formiate basique de cuivre (2,1,2). - Un nouveau formiate basique a été obtenu au cours de diverses préparations de sel (1,3,0). Sa nature exacte eût été établie, on a mis au point une méthode de préparation qui a donné ensuite entière satisfaction.

2.1.- Dans la préparation du formiate neutre, à partir de malachite

artificielle (carbonate basique) et d'acide formique, on a souvent observé la formation de cristaux, d'un bleu assez vif, insolubles dans le milieu réactionnel réalisé, mais qu'à la vérité on a tout d'abord considérés comme étant le sel neutre (1,0,0), en présence d'une solution saturée. Comme on reprenait par une solution acide, avec un léger excès d'acide formique, ce qui solubilisait le tout, on ne s'est pas préoccupé davantage de ce corps. Aucune analyse n'en a été faite au début.

Au cours d'une préparation particulière, alors qu'on pensait avoir dissous tout le sel produit, on a constaté la présence de paillettes insolubles dans l'eau, qu'on a essayé de séparer, mais qui ont été complètement détruites au cours du lavage.

Dès ce moment, on a entrevu la possibilité d'obtenir un nouveau formiate basique, bleu, dont l'existence a ensuite été démontrée.

b)- le chauffage à l'ébullition de solutions concentrées, neutres, de formiate de cuivre, en vue de la cristallisation du tétrahydrate, donne par filtration un résidu insoluble bleu clair, alors que la solution acquiert une forte odeur d'acide formique.

Comme le produit obtenu ressemble assez fortement au formiate anhydre (1,0,0) et que sa teneur en cuivre est voisine de celle de ce sel, une simple détermination du métal ne suffit pas à identifier ce corps. Sa décomposition par l'eau en un sel vert jaunâtre et une solution bleue (voir chap.X) montre sa nature de sel basique.

Les résultats analytiques obtenus avec un tel corps sont donnés dans le tableau 6.

c)- le procédé de préparation le plus commode de ce nouveau sel a été découvert par hasard.

Voulant préparer du formiate neutre dihydraté, sel (1,0,2), on a placé à l'étuve à 60° une solution neutre saturée de formiate de cuivre, en présence d'un excès d'hydrate (1,0,4). Dans ces conditions, on a eu en quelques heures un solide bleu foncé, qu'on a cru également être le formiate anhydre (1,0,0) en présence d'une solution saturée. On a rajouté de l'eau dans l'espoir de réhydrater le sel bleu déposé. Plusieurs opérations semblables ont été effectuées au cours d'une semaine sur le même produit. La masse de sel non dissous semblait augmenter progressivement. Lorsque le contenu du récipient était entièrement sec (après une nuit à l'étuve), on reconnaissait nettement deux sels, l'un bleu vif brillant, nettement cristallin, l'autre bleu mat, paraissant amorphe. Le dernier seul repassait en solution par addition d'eau. On a constaté également une forte odeur d'acide formique dans le récipient, alors qu'on était parti d'une solution neutre.

Il était probable qu'on avait affaire à un sel basique, stable à chaud, en présence d'une solution concentrée, nettement acide, de formiate de cuivre, et provenant de l'hydrolyse partielle de la solution neutre initiale. Il ne semblait pas nécessaire, pour provoquer une hydrolyse notable, avec précipitation, d'atteindre l'ébullition des solutions. La température de 60°C suffisait.

L'hydrolyse est-elle le seul mécanisme fournissant un tel produit? Ou bien y a-t-il également destruction catalytique des ions formiques en présence des ions cuivriques, avec production d'un excès de ces ions cuivriques par rapport aux ions formiques? On ne peut répondre à cette question d'une manière absolue. En tout cas, la première hypothèse est certainement valable, puisqu'on perçoit l'odeur de l'acide formique. La seconde ne peut expliquer à elle seule les phénomènes observés.

Instruit par l'échec éprouvé précédemment avec les quelques paillettes bleues détruites par le lavage, on a essoré sur verre frotté le résidu insoluble et on l'a aussitôt lavé avec de l'alcool à 95°. Le sel bleu reste inaltéré dans ces conditions. Il se présente sous forme de cristaux brillants, transparents, biréfringents (fig.10, pl.I), que le passage au mortier d'agate transforme en une poudre

mate, d'un bleu plus pâle, mais encore assez vif.

A côté des parallélogrammes de la figure 10, on trouve aussi des rectangles avec deux angles tronqués (fig.11, pl.II). Certains cristaux peuvent atteindre 1 mm x 2 mm, avec une épaisseur de 0,2 mm. Ils appartiennent au système triclinique et sont holoédriques.

Les analyses effectuées montrent que dans les deux cas, on peut attribuer à ce sel la formule symbolique (2,1,2) (Tableau 6).

La raison pour laquelle un sel aussi facile à obtenir, aussi bien cristallisé et aussi bien défini, n'a pas été obtenu, reconnu et décrit plus tôt, réside sans doute dans le fait que tous les chimistes qui ont concentré par évaporation des solutions de formiate de cuivre sont partis de solutions acides, précisément pour éviter l'hydrolyse que nous avons au contraire cherché à favoriser.

Ainsi, pour préparer ce sel, il suffit d'évaporer à l'étuve à 60° des solutions neutres de formiate et de reprendre par l'eau, plusieurs fois, le résidu sec obtenu. Toutefois, quand on s'apercevra que la solution résultant de l'addition d'eau est assez peu colorée, on devra faire attention, lors de l'opération suivante, de ne pas mettre une trop grande quantité d'eau, qui détruirait le formiate (2,1,2) avec précipitation de sel basique vert jaunâtre, sel (1,2,0) ou sel (1,3,0).

Voici les résultats obtenus dans quelques expériences particulières, résultats qui montrent que si la préparation est un peu longue, elle convient cependant très bien à l'obtention directe d'un produit pur, et cela avec d'excellents rendements. (Ce qui manque comme cuivre dans le sel basique est récupérable sous forme de solution étendue de sel neutre, utilisable pour une autre préparation par évaporation).

Tableau 5

Sel (1,0,4) initial (g)	30,7	45,1	45,1	45,1
Eau au départ (g)	40	50	50	50
Eau totale ajoutée (g)	300	300	540	540
Durée totale (jours)	5	4	11	11
Température (°C)	60°	78°	60°	60°
Sel (2,1,2) obtenu (g)	16,7	27,7	27,0	27,1
Cu % trouvé	43,33	43,08	42,84	43,17
Cu % calculé	43,25	43,25	43,25	43,25
Rdt.p.rapport au cuivre (%)	84	94,2	91,1	92,1
Ac-formique évaporé (calc.)	3,5	5,7	5,6	5,6

Remarque.— FOWLES (84) indique que l'action de l'hydroxyde de cuivre sur une solution de formiate donne le sel (1,3,0) vert jaunâtre à froid et bleu à chaud. Le sel bleu deviendrait gélatineux au contact de l'eau, au cours du lavage, puis vert jaunâtre comme avant.

D'après ce qui précède, il semble que FOWLES ait obtenu en réalité un autre sel basique, décomposé ultérieurement par l'eau en sel (1,3,0). Il n'indique pas la concentration de la solution de formiate qu'il a employée, mais il est vraisemblable qu'elle était concentrée. Il a eu sans doute le sel (2,1,2) qui, comme on le verra plus loin (chap.X) donne au contact de l'eau le sel (1,3,0) et du sel neutre soluble.

IV.— Nouveau formiate basique de cuivre (1,1,0).— Des expériences analogues avaient été faites auparavant, à une température un peu inférieure à 60°, et poussées beaucoup plus loin. On avait essayé de faire disparaître complètement le sel neutre soluble. On a eu alors une pâte, de couleur bleu sale, formée de très fins cristaux rectangulaires, très instables au contact de l'eau (fig.12, pl.II).

Ces cristaux ont été remis en suspension dans une solution de formiate neutre, puis fortement essorés sur verre fritté et lavés à l'alcool à 95°, puis séchés. Ils se conservent alors facilement."

Le mode de préparation permet de prévoir que l'on a ainsi un sel plus basique que le précédent, mais la couleur bleue exclut la possibilité d'avoir les sels (1,2,0) ou (1,3,0) qui sont vert jaunâtre tous les deux. On a donc pensé qu'on se trouvait en présence d'un sel du type (1,1) encore inconnu pour le formiate de cuivre.

L'analyse a montré que cette hypothèse était bonne, et que le sel en question est anhydre. Sa formule symbolique est donc (1,1,0).

Tous les essais de synthèse directe de ce dernier sel ont échoué. On s'arrête dans cette voie au sel (1,2,0). On remarquera que les sels (2,1,2) et (1,1,0) s'obtiennent en présence de solutions ayant une odeur acide très nette.

Voici les résultats analytiques obtenus pour ces deux sels.

Tableau 6

Mode opératoire	Cu%	C%	H%	C/Cu
Hydrolyse à l'ébullition	42,58	11,24	2,41	0,2639
Hydrolyse à 60°C	43,12	11,15	2,40	0,2585
Calculé pour (2,1,2)	43,25	10,90	2,28	0,2520
Hydrolyse plus complète	50,09	9,64	1,68	0,1924
	50,13	9,67	1,60	0,1928
Calculé pour (1,1,0)	50,60	9,56	1,60	0,1890

B.- Acétates basiques de cuivre.

Des acétates basiques des quatre types vus précédemment ont été décrits par divers auteurs, mais avec des teneurs en eau différentes. On remarquera d'ailleurs que les mémoires originaux sont peu nombreux, mais que ces sels basiques sont décrits dans de nombreux traités généraux, avec des interprétations différentes, bien que les renseignements soient tirés des mêmes sources.

1.- Type (2:1).- On ne signale qu'un sel hydraté de formule (2,1,5) [BERZELIUS (22)], le plus souvent sous le nom d'acétate sesquibasique [BERZELIUS (68), DUMAS (1), WURTZ (3), GMELIN-KRAUT (7), PASCAL (89)]. On peut en effet l'écrire



en faisant ressortir anhydride et oxyde basique.

On présente ce sel comme contenant environ 43 % d'oxyde cuivrique, et 19 % d'eau. Les teneurs réelles, calculées d'après la formule symbolique (2,1,5), sont

$$\begin{array}{lll} \text{Cu \%} = 34,60 & \text{H}_2\text{O \%} = 19,62 & \text{pour } 6 \text{ H}_2\text{O} \\ \text{CuO \%} = 43,31 & 16,35 & \text{pour } 5 \text{ H}_2\text{O} \end{array}$$

On verra plus loin quelle quantité d'eau on peut retirer de ce sel par chauffage (chap.XIII).

a)- ce sel se produit le long des parois des récipients contenant une solution d'acétate neutre soumise à une évaporation lente (flacon mal bouché, par exemple). Généralement, il se forme des cristaux à la limite de séparation entre le liquide et l'atmosphère du récipient. Par capillarité, le liquide monte le long des cristaux et il perd de l'eau et de l'acide acétique, et les cristaux se développent en une sorte de végétation arborescente (fig.13, pl.II). On comparera ce phénomène avec le "grimpage" des solutions saturées de sels minéraux (voir aussi BUCKLEY, réf.68,p.474) (voir l'analyse dans le tableau 7).

b)- on a également obtenu au sein d'une solution saturée d'acéta-

te, à la température du laboratoire, un volumineux précipité de sel (2,1,5), sous forme de grandes aiguilles bleues. Ce sel a été séparé par essorage, mais n'a pas été lavé, car il est décomposé par l'eau (analyse dans le tableau 7).

c)- de même, une solution neutre d'acétate, maintenue à 60°, présente au bout d'un certain temps une certaine quantité d'aiguilles bleues, qu'on a essorées, mais non lavées. On comparera les deux derniers modes d'obtention aux préparations des propionates basiques et en particulier des propionates basiques (2,1,3) et (1,2,0).

d)- on peut obtenir ce sel en quantités importantes par précipitation d'une solution neutre d'acétate de cuivre par l'ammoniaque (BERZELIUS, réf.22,p.242). Voici le texte même de BERZELIUS (a):

"Eine Auflösung von neutralem essigsäuren Kupferoxyde in kochendem Wasser wird so lange mit kautistischem Ammoniak versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat".

ESSLINGER, dans sa "Traduction du Traité de Chimie de Berzélius", (1831) écrit (88 a):

"On mêle une dissolution concentrée bouillante de sel neutre avec de l'ammoniaque, en ajoutant celle-ci par petites portions jusqu'à ce que le précipité, qui se forme au moment où les liquides se mêlent, soit redissous".

DUMAS (1) donne le mode opératoire suivant:

"On obtient ce sel en versant dans une dissolution concentrée et bouillante d'acétate neutre, de l'ammoniaque par petites portions, jusqu'à ce que le précipité qu'elle forme se dissolve".

GMBELIN (2), modifiant les termes de BERZELIUS, écrit:

"Man fügt zur kochenden concentrirte wässriger Lösung des einfach-säuren Salzes so lange kleine Menge von Ammoniak, als sich noch der Niederschlag wieder löst,..."

WURTZ (3) emploie à l'ordre près les mêmes termes que DUMAS.

FREMY (4) écrit:

"....jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord se redissolve"

GMBELIN-KRAUT (7) reprend à peu près les termes de GMBELIN (2), et termine ainsi:

"....so lange....als sich der Niederschlag noch löst".

D'après PASCAL (89) (article de J.Isabey),

"....ce sel peut être préparé en versant, par petites portions, de l'ammoniaque dans les solutions concentrées et bouillantes d'acétate neutre, jusqu'à ce que le précipité tout d'abord formé se redissolve".

Ces nombreuses citations ressembleraient à une querelle de traduction, si la quantité d'ammoniaque versée importait peu, ou n'influaient que sur la quantité de produit obtenu. On peut au contraire préparer quatre acétates basiques différents, suivant la quantité d'ammoniaque introduite dans la solution aqueuse d'acétate neutre, et suivant que l'on opère à chaud ou à froid. Il est bien évident que le sel (2,1,5) étant le moins basique, c'est lui qui devrait en principe se former de préférence au début de l'addition d'ammoniaque.

L'acétate neutre est assez peu soluble dans l'eau et sa solution se décompose à l'ébullition. Mais si, à chaud, et avant la décomposition de l'acétate par hydrolyse, on ajoute de l'ammoniaque goutte à

(a)- Ce qui est souligné ici l'a été par nous; il n'y a rien de spécial au point de vue typographique dans les mémoires ou traités consultés.

goutte, la formation d'acétate d'ammonium augmente la solubilité de l'acétate de cuivre. On constate, au début, que chaque goutte d'ammoniaque donne localement un précipité qui se dissout à nouveau par agitation. Puis il se produit un précipité persistant, qui peut être, suivant les cas, le sel bleu (1,2,0) ou le sel vert (1,3,2) (voir plus loin), mais non le sel (2,1,5), précipité qui finalement se redissout dans un grand excès d'ammoniaque.

La difficulté de traduction porte donc sur l'expression de BERZELIUS: "so lange...bis", traduite par "jusqu'à ce que"; sur l'expression de GMELIN: "so lange...als", qui signifie "aussi longtemps que"; sur le "wieder" de BERZELIUS et de GMELIN, sur le "noch" de GMELIN et de GMELIN-KRAUT.

Des nombreuses expériences qui ont été effectuées et qui ont conduit, suivant le cas, à des préparations correctes du sel (2,1,5) ou au contraire à des échecs, nous pouvons déduire le mode opératoire suivant:

"On ajoute à une solution bouillante d'acétate neutre de cuivre de l'ammoniaque goutte à goutte, aussi longtemps que le précipité formé localement se redissout par agitation, mais on s'arrête dès qu'on s'aperçoit de la formation d'un précipité persistant (et surtout on ne va pas jusqu'à redissoudre ce dernier)".

D'ailleurs, le précipité local, fugace, soluble par agitation, et le précipité persistant, qu'il soit bleu ou, plus souvent, vert, sont nettement différents. Le premier apparaît sous forme de flocons bleu clair, à la surface de la solution foncée; il paraît gélatineux, de la taille des gouttes qui l'ont formé. Si l'agitation le divise en petits fragments, il se dissout sur place, sans laisser de traces. Au contraire, les deux autres précipités ne présentent pas une couleur nette, se différenciant de celle du liquide. Ils sont grenus, dispersés dans la masse du liquide. Ils ne se dissolvent pas par simple agitation, mais seulement dans un grand excès d'ammoniaque. Leur présence est difficile à déceler dans un liquide fortement coloré.

En résumé, pour préparer à coup sûr l'acétate (2,1,5), voici les renseignements quantitatifs sur lesquels on peut se fonder:

"Mettre dans un bēcher d'un litre de l'acétate neutre monohydraté soigneusement broyé (100 g) et de l'eau (750 g). Chauffer le tout en agitant. Quand la température atteint environ 90°, ajouter l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à léger précipité persistant. S'aider d'une lampe puissante pour vérifier par transparence si le liquide est homogène ou non. Filter rapidement sur verre fritté en s'aidant de la trompe à eau, et laisser refroidir lentement dans un bēcher calorifugé. Le sel (2,1,5) est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid: c'est le "sel basique soluble" de BERZELIUS. La solution se prend en masse au refroidissement, les cristaux enchevêtrés emprisonnant le liquide restant; il se forme un voile superficiel solide au point qu'on peut retourner le bēcher renfermant le mélange sans en renverser le contenu. Le sel basique est séparé par essorage sur verre fritté et abandonné à la dessiccation spontanée".

On a ainsi obtenu au cours d'une préparation, 44 g de sel (2,1,5) soit un rendement de 47,8 % par rapport au cuivre mis en jeu. La solution finale a un pH de 5,25.

La liqueur bleu foncé est additionnée de son volume d'alcool absolu. Au bout de quelques jours de repos, on obtient de nouveaux cristaux, pesant 8,8 g. Le rendement total est donc de 57,4 %.

L'aspect filiforme du sel (2,1,5) est tout à fait caractéristique (fig. 14, pl. II). Les "cheveux" obtenus ont souvent une longueur dépassant mille fois leur diamètre: filaments de plusieurs millimètres de long, dont la largeur est de quelques microns. Cette forme correspond vraisemblablement à une vitesse de cristallisation énorme dans une direction donnée, comparée à la vitesse dans les autres directions.

e)- une solution alcoolique (résidu de préparation suivant la méthode ci-dessus) a été abandonnée à l'évaporation spontanée et a donné des cristaux semblables, beaucoup plus gros (fig.15, pl.II) et plus bleus.

f)- on verra plus loin qu'il est facile de préparer le sel (1,1,5) de différentes façons. On a essayé de dissoudre ce sel dans une solution concentrée et chaude de sel neutre, pour tenter d'obtenir par addition le sel (2,1,5). En partant de 22 g de sel neutre, 10 g de sel (1,1,5) et 200 g d'eau, et en chauffant progressivement, on transforme le sel basique bleu (1,1,5) en sel basique vert (1,3,2), puis en sel bleu (1,2,0). Au contraire, si on ajoute le sel (1,1,5) dans la solution chaude du sel neutre, on n'obtient qu'une petite quantité de sel (1,3,2) et la solution chaude filtrée laisse déposer par refroidissement une certaine quantité de sel (2,1,5).

Les meilleurs résultats ont été obtenus en partant de 10 g d'acétate d'ammonium et 22 g d'acétate neutre de cuivre, dissous dans la même quantité d'eau (200 g) que précédemment. La solution est portée à 90°C. L'addition de 10 g de sel (1,1,5) donne aussitôt une solution limpide, qui laisse ensuite déposer une grande quantité de sel basique (2,1,5).

Les quantités définies ci-dessus correspondent à une solution finale saturée en sel neutre (6 % en poids, environ); les 10 g de sel basique (1,1,5) devraient se combiner à 10 g de sel neutre pour donner le sel (2,1,5).

L'analyse du produit obtenu se trouve dans le tableau 7.

g)- on aurait pu remplacer le sel (1,1,5) par les quantités correspondantes de sel neutre et d'hydroxyde, puisque ces deux derniers corps réagissent, comme on le verra plus loin pour donner directement le sel (1,1,5).

h)- le mélange de solutions concentrées d'acétates d'ammonium et de cuivre avec des cristaux de sel neutre et des cristaux d'acétate de cupridiammine donne une masse soyeuse de sel (2,1,5). Par chauffage, le tout passe en solution que l'on filtre et au refroidissement on récupère le sel (2,1,5). Ces solutions concentrées sont celles que l'on obtient comme résidu de la préparation du sel (1,1,5): voir plus loin.

On a ainsi 3 procédés très pratiques de préparation du sel basique (2,1,5): celui de BERZELIUS, très pratique à condition de prendre les précautions nécessaires; la synthèse à partir des constituants, sel neutre et base, ou sel neutre et sel (1,1,5); ou le dernier procédé, qui a l'avantage de permettre une récupération d'acétate non transformé en sel (2,1,5).

Une difficulté persiste cependant: il n'est pas possible de laver à l'eau le sel (2,1,5) obtenu, toujours imbibé d'une solution contenant acétate de cuivre et acétate d'ammonium. L'eau décompose en effet ce corps (voir chap.X). BERZELIUS (22, 88) et DUMAS (1) proposent le lavage "à l'alcool étendu", "à l'esprit-de-vin", sans plus de précisions. L'alcool absolu et l'alcool à 95° altèrent également le sel.

L'expérience a montré que le séchage spontané de la masse essorée et laissée sous forme compacte fait arriver vers la surface l'excès de sel neutre et l'acétate d'ammonium restant dans le sel basique. Le dernier sel disparaît à l'air en se dissociant en ses constituants. Le sel neutre forme une croûte verdâtre qu'on peut racler facilement. Il reste en dessous un sel pur.

On trouvera dans le tableau 7 les résultats analytiques obtenus dans les diverses préparations énumérées plus haut. Plusieurs analyses de ce tableau ont été effectuées surtout pour contrôler le type (2,1) ou (1,1) du sel obtenu, et le cuivre, qui n'est pas caractéristique (voir tableau 1) n'a pas toujours été dosé. Le rapport C/Cu, caractéristique du type de sel considéré, a été calculé chaque fois que cela a été possible.

Tableau 7

Ecn.	Cu%	C%	H%	C/Cu	Remarques
a	36,54 35,16	17,82 17,74	4,45 4,44	0,4876 0,5045	Sel récupéré contre la paroi d'un flacon. Cu dosé par microanalyse: pesée du résidu de CuO. *
b	---	19,46 19,33	4,42 4,42	----	Sel formé à froid dans une solution saturée
c	---	18,60 18,65	4,10 4,12	----	Sel formé en solution saturée à l'étuve à 60°C
d	34,64	17,89 18,00	4,54 4,46	0,5160	Précipité par l'ammoniaque à chaud
f	34,44	17,54	4,33	0,5121	Dissolution à chaud du sel basique (1,1,5) dans l'acétate neutre en présence d'acétate d'ammonium
Calc.	34,60	17,44	4,39	0,5040	

Remarques:

1)- on notera que les sels (1,0,0), (1,1,5) et (2,1,5) ont des teneurs en cuivre très voisines, mais des teneurs en carbone, en hydrogène et en eau, qui sont très différentes, comme cela ressort du tableau 8, ci-dessous. Ces teneurs permettent de différencier les sels.

Tableau 8

Sel	Cu%	C %	H%	H ₂ O %	Remarques
(1,0,0)	34,98	26,45	3,52	0	
(1,1,5)	34,41	13,00	4,91	24,39 29,27	pour 5 molécules d'eau (a) pour 6 molécules d'eau (b)
(2,1,5)	34,60	17,44	4,39	16,35 19,62	pour 5 molécules d'eau (a) pour 6 molécules d'eau (b)

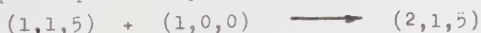
(a)-les 5 molécules d'eau en question sont celles que l'on met en évidence en écrivant les formules (1,1,5) et (2,1,5).

(b)-les 6 molécules d'eau en question sont les 5 précédentes, plus la molécule d'eau de l'hydroxyde. Si l'on pouvait déshydrater complètement ces deux sels, on aurait respectivement les sels basiques (1,1,1) et (2,1,1), avec indice z négatif (voir l'action de la chaleur, chap.XIII)

2)- dans le tableau 7, on voit que les échantillons (b) et (c) contiennent un excès de carbone par rapport à la formule (2,1,5); cela provient sans doute du fait que ces deux sels n'ont pas été lavés, mais seulement essorés, alors qu'ils étaient imprégnés d'une solution de sel neutre, dont une partie a pu rester sous forme de sel (1,0,1), qui contient 24,06 % de carbone. Mais on doit écarter l'éventualité d'un mélange de sels (1,0,1) et de sel (1,1,5), ce dernier ayant beaucoup moins de carbone.

3)- on peut distinguer facilement les trois sels (1,0,0), (1,1,5) et (2,1,5). Le premier est vert bleu foncé, il est soluble dans l'eau sans décomposition. Les deux autres sont bleu pâle (couleurs presque identiques) et se décomposent dans l'eau. La seule perte d'eau à l'étuve permet de les distinguer, sans qu'il soit besoin de faire une analyse organique (voir chap.XIII).

4)- on remarquera que l'on peut écrire



et que d'ailleurs cette réaction se fait effectivement en solution

chaude et assez concentrée d'acétate neutre (et surtout en présence d'acétate d'ammonium). Les deux premiers sels ayant des teneurs voisines en cuivre, il est normal que le sel (2,1,5) ait une composition également voisine en cuivre, intermédiaire entre les précédentes.

II.- Type (1,1).— Un seul sel du type (1,1) est également décrit: le sel (1,1,5) [PHILLIPS (90,91), BERZELIUS (22), SCHMITZER (72)]. Ce sel est le plus souvent présenté sous le nom d'acétate bibasique (voir les mêmes ouvrages généraux que pour le sel précédent). On peut en effet l'écrire



On lui attribue une teneur en oxyde de cuivre de 43 % environ, voisine de celle du sel (2,1,5) (voir remarques précédentes), et une teneur en eau de 29 %. Les teneurs réelles correspondant à la formule (1,1,5) sont

Cu % = 34,41	H ₂ O % = 29,27	pour 6 H ₂ O
CuO % = 43,01	24,39	pour 5 H ₂ O

Ce sel serait d'après PHILLIPS et BERZELIUS le constituant fondamental des variétés bleues de vert-de-gris. Ce serait l'aoz des anciens Grecs, l'aerugo des Romains. La fabrication de ce sel est actuellement abandonnée en France, du moins par l'ancien procédé décrit par MONTET (93). Le brevet Serciron (37) en indique une préparation: il suffit de laisser chauffer les matières réagissantes, sans ajouter de l'acide acétique, qui donnerait l'acétate neutre. Il se forme alors le sel basique (1,1,5).

On a préparé ce sel de plusieurs façons:

a)- le procédé long et pénible qui nous a servi à préparer une certaine quantité de ce produit au début de l'étude de ce sel est une combinaison de celui utilisé en Suède [voir GWELIN-KRAUT (7)] pour préparer le sel (2,1,5) à partir du vinaigre et du cuivre, et de celui employé par BERZELIUS (22) pour préparer le sel (1,1,5) à partir de l'acétate neutre et du cuivre. On humecte des carrés de feutrine de 10 cm x 10 cm, avec une solution concentrée d'acétate neutre et on les empile alternativement avec des plaques de cuivre (10 cm x 10 cm x 0,1 cm) dans un récipient recouvert d'une lame de verre, pour éviter une évaporation trop rapide, sans empêcher toutefois l'accès de l'air. On humecte de temps en temps avec une nouvelle quantité de solution d'acétate neutre, ou avec de l'eau, lorsque l'acétate neutre est en excès. L'inconvénient de ce procédé est que le sel basique adhère assez fortement à la feutrine.

On a utilisé aussi de la toile de cuivre, permettant une circulation plus facile de l'air et une production plus rapide de sel.

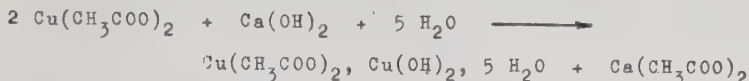
Le produit ainsi obtenu est raclé avec précaution, au bout de 2 à 3 semaines, sur le feutre et les plaques de cuivre. Il est bleu pâle, gorgé d'eau; il a un toucher gras; il présente des taches brunes sur les parties qui étaient en contact avec le cuivre. Ces taches ressemblent à la mince pellicule brune qui reste sur le cuivre lui-même. Elles disparaissent assez vite à l'air; elles sont probablement dues à de l'oxyde ou de l'hydroxyde cuivreux.

Le sel est broyé au mortier pour l'homogénéiser, puis abandonné à un séchage spontané, après avoir été mis sous forme quasi sphérique. L'extérieur devient vert foncé: excès de sel neutre qui diffuse vers l'extérieur. Il est raclé et la partie raclée éliminée. Le produit sec, très dur, est broyé au mortier ou au broyeur à boulets et homogénéisé.

b)- deux autres préparations se trouvent dans la littérature chimique. Elles sont dues à des auteurs russes, IOFA, KOBRYN et GLYACHKO (94).

La première de ces préparations consiste à neutraliser partiellement

ment par la chaux une solution d'acétate neutre de cuivre, suivant la réaction



On part de solutions à 6 % environ, presque saturées en acétate cuivrique [SANDVED (72)]. On doit s'arranger pour ne précipiter que la moitié du cuivre présent, et avoir encore une concentration suffisante en acétate neutre pour éviter la décomposition du sel basique (1,1,5) (voir chap.X).

Dans une expérience particulière, on a utilisé les quantités suivantes des divers produits:

eau	850 g		dans un b�cher de 1 litre
acétate monohydraté	56,1 g		0,33 M x 0,850
chaux vive	3,9 g		0,33 M x 0,850 x 0,25 (a)

La chaux a été délayée dans une petite portion de l'eau, l'acétate de cuivre dans le reste. La bouillie de chaux a été ajoutée d'un seul coup dans la solution de sel de cuivre, qui est alors 0,33M ou 0,66N. La solution, trouble au début (chaux incomplètement hydratée et soluble), devient bientôt limpide. Puis, au bout d'un temps plus ou moins long, elle se prend en masse, sous forme d'un feutrage très serré de fines aiguilles bleues. On sépare le sel basique par essorage sur verre fritté et on lave avec une solution à 3 % d'acétate neutre dans l'eau, pour éliminer le sel de calcium, sans décomposer le sel basique de cuivre. La masse essorée est abandonnée à un séchage spont n , après avoir été mise sous forme de boules. On obtient un sel bleu; l'extérieur est vert foncé (excès d'acétate neutre, qu'on enlève ultérieurement). On broie au mortier et on rend homogène.

c)- la deuxième préparation d e aux auteurs russes (94) consiste, d'après eux, à traiter le sel (1,2,0) vert par une solution d'acétate neutre. En réalité, comme on le montrera plus loin, le sel vert obtenu par IOFA, KOBRYN et GLYACHKO n'est pas le sel (1,2,0) qui est un sel bleu, mais un sel (1,3,2) que nous avons identifié et préparé de plusieurs façons différentes (95) (voir plus loin).

Il est exact que ce sel (1,3,2) vert, traité à froid par l'acétate neutre en solution concentrée (6 % au plus, à cause de sa faible solubilité), gonfle fortement et donne une masse bleu clair, d'aspect caséeux, difficile à essorer. Plusieurs préparations en ont été faites et donnent un produit analogue au précédent.

d)- on a cherché à étendre le procédé de précipitation du sel basique (1,1,5) par les bases en utilisant la soude ou l'ammoniaque.

Avec la soude, on a réalisé les mêmes conditions qu'avec la chaux, soit les quantités suivantes:

eau	850 g		dans un b�cher de 1 litre
acétate monohydraté	56,1 g		0,33 M x 0,850
soude	5,6 g		0,33 M x 0,850 x 0,5 (b)

La solution de soude est refroidie avant d'être introduite dans la solution d'acétate neutre, qui se trouble un peu. L'aspect du trouble laisse supposer qu'il est constitué par de l'hydroxyde de cuivre en suspension. Bientôt tout se prend en masse. On traite comme précédemment et on obtient un sel d'apparence analogue.

- (a)- 1 mole de chaux précipite 2 atomes de cuivre sous forme de sel (1,1,5). Si on veut précipiter la moitié du cuivre présent, il faut que le rapport $[\text{Ca}(\text{OH})_2] / [\text{Cu}^{++}]$ soit égal à 0,25.
- (b)- Il faut 2 moles de soude pour précipiter 2 atomes de cuivre sous forme de sel (1,1,5). Si on veut précipiter la moitié du cuivre présent, il faut que le rapport $[\text{NaOH}] / [\text{Cu}^{++}]$ soit égal à 0,5.

e)- diverses expériences avec l'ammoniaque ont été faites avant d'obtenir une préparation régulière. Voici le mode opératoire adopté finalement, et qui donne satisfaction:

Dans un bêcher, on met 2 litres d'eau et 120 g de monohydrate, soit 38 g de cuivre métal. Le sel doit être pulvérisé soigneusement pour faciliter sa dissolution par agitation. On ajoute alors 15 cm³ d'ammoniaque concentrée (22°Bé) par litre de solution, qui devient plus foncée, mais reste limpide au cours de l'addition du réactif basique, et pendant de nombreuses heures par la suite. Un précipité bleu se forme sur les parois et gagne progressivement le centre. Au bout de 24 heures, le tout est généralement pris en masse. On essore sur verre frotté n°3 la bouillie épaisse obtenue, on la rassemble en une boule que l'on met sécher. La figure 16 (pl.II) donne une image des cristaux au début de leur formation contre les parois.

Cinq préparations identiques ont été ainsi faites. Après séchage, le diamètre et le poids des boules ont considérablement diminué. Elles sont recouvertes d'un peu d'acétate monohydraté, vert foncé. Il y a, comme dans le cas du sel (2,1,5), migration vers l'extérieur de l'excès d'acétate neutre et de l'acétate d'ammonium formé au cours de la réaction. Ce dernier se dissocie en ses constituants.

Les 5 boules sèches ont été mises seules dans le pot d'un broyeur à boulets rotatif, qui a été mis en mouvement. Les boules, très dures, ont résisté, mais leur surface extérieure s'est nettoyée. Elles ont été brisées fortement, brisées au mortier et pulvérisées au broyeur à boulets.

Voici les résultats obtenus dans cette préparation:

Tableau 9

Boules humides	113	117	103	117	104
Boules sèches	38,9	44,1	44,4	41,5	43,0
Perte %	65,5	62,3	56,9	64,5	58,6
Poids total sec	211,9 g				
Poids net sel (1,1,5)	182,0 g				

Le résultat de l'analyse d'un échantillon moyen est donné dans le tableau 10; il montre que les 600 g de sel initial (1,0,1), à 31,81 % de cuivre (soit au total 190,92 g de cuivre métal) ont donné 182,0 g de sel (1,1,5) à 34,425 % de cuivre, soit au total 62,65 g de cuivre métal. Le rendement net par rapport au cuivre mis en jeu est de 32,81% alors qu'il aurait dû être de 50 %. Cela ne veut pas dire que le reste du cuivre soit perdu, mais il se trouve sous forme d'acétate, mélangé d'acétate d'ammonium, en solution aqueuse diluée et il est difficile d'en retirer par évaporation le monohydrate pur.

On peut toutefois en retirer, après concentration et addition de sel neutre, de l'acétate (2,1,5) (préparation h de ce sel, p.30).

f)- l'action d'une solution d'acétate neutre de cuivre sur de l'hydroxyde en suspension (gâteau essoré de ce produit) donne, suivant le cas, un produit bleu clair, d'apparence caséuse amorphe, ou un produit pulvérulent, vert jaunâtre, d'apparence cristalline. Le produit bleu est obtenu avec les solutions concentrées d'acétate neutre: c'est le sel (1,1,5) qu'on essore, d'ailleurs difficilement, et qu'on laisse sécher et traite comme précédemment.

Dans le cas des solutions diluées, on obtient un sel plus basique [voir les préparations du sel (1,3,2), ainsi que le chapitre XII].

g)- on a obtenu un sel bleu en longues aiguilles (fig.17, pl.II) en laissant évaporer assez rapidement une solution d'acétate neutre dans une cuve parallélipédique en plexiglass. On pouvait raisonnablement s'attendre à avoir un sel (2,1,5), comme on en avait obtenu dans des flacons mal bouchés (échantillon a du tableau 7). En réalité, l'analyse de ce sel (échantillon g du tableau 10) montre que l'on a un sel (1,1,5).

On peut expliquer la formation de ce sel par la rapidité de l'évaporation (prouvée par la direction vers le bas de l'extension des cristaux), qui n'a pas permis au liquide concentré d'imbiber les cristaux déjà formés et de les transformer en sel (2,1,5), comme cela avait dû se produire dans le cas de la figure 16. Ici, au contraire, le sel (1,1,5), peu soluble, a dû précipiter en premier. On insistera sur le fait que les deux sortes de cristaux, sel (1,1,5) et sel (2,1,5), sont indiscernables à l'œil nu, et que seule l'analyse organique (dosage de C et H sur quelques milligrammes de substance) a permis de reconnaître la nature exacte de ce produit.

Voici les résultats analytiques obtenus pour les diverses préparations d'acétate (1,1,5) réalisées:

Tableau 10

Ech.	Cu%	C %	H%	C/Cu	Remarques
a	34,86	13,16	4,96	0,3775	Procédé de BERZELIUS modifié
d	34,29 34,41	13,13	5,11	0,3822	Précipitation par la soude
e	34,36 34,49	14,09	4,77	0,4093	Précipitation par l'ammoniaque
g	---	13,33	4,51	----	Evaporation rapide
Calc.	34,41	13,01	4,91	0,3780	

Nota: On trouve parfois un léger excès de carbone, explicable par la présence d'un peu de sel neutre non éliminé (lavage impossible), mais non par formation d'un sel basique différent.

En résumé, les procédés les plus commodes pour obtenir le sel basique (1,1,5) sont la précipitation par la chaux, la soude ou l'ammoniaque. Dans les 2 premiers cas, il est recommandé d'éliminer l'acétate alcalin ou alcalino-terreux par lavage avec une solution d'acétate de cuivre de concentration suffisante (3 % environ). Il est en effet impossible de laver ce sel à l'eau (chap. X). Le séchage spontané est recommandé, malgré sa durée: 2 à 3 semaines selon le degré hygrométrique des locaux. Il suffit de débarrasser l'extérieur d'un excès de sel neutre pour avoir un produit pur.

La synthèse directe peut donner de bons résultats (hydroxyde + sel neutre en solution). Toutefois, il est peut-être plus délicat de faire réagir juste la quantité voulue d'hydroxyde, que l'on doit prendre nuide.

Remarque: Lorsque l'on constate la dureté du produit sec, sous forme de boules, et la difficulté qu'on a pour le pulvériser, on comprend l'expression "à l'épreuve du couteau" employée par les anciens auteurs [CHAPTAL (96, 97), KLARROTH et WOLF (98)].

III.- Type (1,2).- Cinq acétates du type (1,2,z) ont été décrits avec des teneurs en eau différentes. Deux d'entre eux contiennent moins d'eau que ne le comporterait la combinaison de l'acétate anhydre neutre avec l'hydroxyde de cuivre; ils seraient en somme des combinaisons d'acétate neutre et d'oxyde anhydre, avec ou sans eau, mais que nous écrirons, pour nous conformer à la nomenclature proposée, avec un indice négatif.

Voici les sels signalés, par ordre de teneurs en eau croissantes:

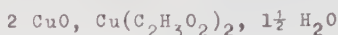
(1,2,2̄) (2,4,1̄) (1,2,0) (1,2,1) (1,2,2)

Le premier aurait été obtenu par ROUX (99) par déshydratation du troisième. Il en sera question dans l'étude de l'action de la chaleur sur les sels basiques (chap. XIII). Le quatrième n'est cité que par ULLMANN (9) et par A. CHEVALIER, Ch. LAMY et Ed. ROBIQUET (99 bis), sans aucune référence à un travail quelconque. Aucun autre auteur ne

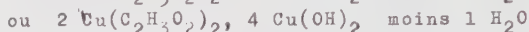
parle de ce sel et son existence est très douteuse. Le dernier est cité seulement par J. ISABEY dans le Traité de PASCAL (89). La formule donnée pour ce sel (ainsi que la précédente) semble provenir d'une interprétation erronée du mémoire de ROUX (99), qui n'est d'ailleurs pas très clair à ce sujet. Il y a dans le mémoire de ROUX deux formules pour le même sel, dans le corps de l'article et dans le résumé, avec un coefficient différemment placé, ce qui a dû entraîner une interprétation incorrecte.

Nous ne nous occuperons donc ici que des sels $(2,4,\bar{1})$ et $(1,2,0)$.

a)- sel $(2,4,\bar{1})$: GMELIN-KRAUT (7) donne la formule



ce qui correspond à



c'est-à-dire $(2,4,\bar{1})$ avec le mode d'écriture proposé. Cette formule correspond aux pourcentages suivants de cuivre, d'oxyde de cuivre, de carbone et d'hydrogène

Cu % = 51,83 C % = 13,06

CuO % = 64,89 H % = 2,46

M = 735,455

On cherche en vain, aussi bien dans GMELIN-KRAUT que dans les auteurs qu'il cite [BERZELIUS (22), PROUST (100, 101)], des analyses détaillées qui puissent correspondre à cette formule. BERZELIUS ne donne qu'une analyse (64,36 % de CuO) et PROUST une également (63 % de CuO).

On remarquera en premier lieu le peu de vraisemblance d'une telle formule, qui se présente avec un indice négatif pour l'eau, alors que toutes les préparations indiquées ont été faites en milieu aqueux. La formation des sels basiques, tels que sulfate, chlorure, nitrate, du type $(1,\bar{1})$, par action des sels neutres en solution sur "l'oxyde noir" de cuivre [SABATIER (102)] [oxyde noir qui contient beaucoup moins d'eau que ce qui correspond à la formule $\text{Cu}(\text{OH})_2$] donne des sels $(1,3,0)$ et même $(1,\bar{3},1)$ pour le sulfate. L'indice z devrait donc, pour cet acétate, être supérieur ou au moins égal à zéro, et un indice négatif ne devrait résulter que d'une déshydratation plus ou moins poussée, non d'une préparation directe au sein de l'eau.

Les cinq préparations qui suivent ont été indiquées par BERZELIUS lui-même (22), qui croit que tous les sels ainsi obtenus ne sont que des aspects différents d'un même corps, dont il précise bien la formule, et celle-ci correspond à la représentation schématique $(2,4,\bar{1})$ que nous en donnons. On verra que l'on obtient en réalité deux composés distincts, de couleur différente, aucun d'ailleurs n'ayant la formule indiquée par BERZELIUS.

1)- la première préparation (gonflement du verdet ordinaire: BERZELIUS, réf. 22, p. 245) donnerait un sel bleu clair, laissant après combustion 64,25 % de CuO et donnant avec l'acide sulfurique un poids de sulfate anhydre correspondant à 64,36 % de CuO dans le produit initial.

PROUST (100) opérant de même, avait obtenu une poudre verte: celle-ci contenait 63 % de CuO. PHILLIPS (91) obtient également dans ces conditions un précipité verdâtre.

L'expérience a été faite de trois façons différentes. On a traité par de l'eau distillée en excès le sel $(1,1,5)$ obtenu par action de l'acétate neutre sur les plaques de cuivre, c'est-à-dire un produit à peu près identique à celui dont pouvait disposer BERZELIUS. Dans 2 autres opérations, on a traité de même le sel $(1,1,5)$ obtenu suivant le premier procédé de IOFA, KOBRIN et GLYACHKO (94), ainsi que le sel $(1,1,5)$ précipité à froid par l'ammoniaque. Dans les 3 cas, la teneur en cuivre du produit final n'atteint pas la valeur prévue (qui est de 51,83 %), ni même la teneur de 50,39 % qui correspond au sel $(1,2,0)$.

Il suffit pour le constater d'examiner le tableau 11, échantillons la, 1b. On voit également que les teneurs en carbone et en hydrogène sont loin des valeurs prévues.

2)- la deuxième préparation (précipitation d'une solution bouillante d'acétate de cuivre par l'ammoniaque, tant que le précipité se redissout, et maintien pendant un certain temps à 60°C: BERZELIUS, réf.22, p.246) donne un sel bleu "qui a la même composition que le précédent", mais BERZELIUS ne précise pas davantage.

Bien qu'il y ait dans le texte même une légère différence par rapport à la préparation du sel (2,1,5), on doit interpréter le mode opératoire de BERZELIUS comme la répétition exacte de celui se rapportant au sel (2,1,5), sauf que le liquide contenant le "sel basique soluble", sel (2,1,5), est maintenu à 60°, au lieu d'être mis à refroidir.

Dans un bécber d'un litre, on a donc mis 750 g d'eau et 100 g de sel neutre (1,0,1) pulvérisé, puis on a chauffé et ajouté de l'ammoniaque jusqu'à léger précipité persistant. Le liquide filtré rapidement a été placé dans deux erlenmeyers qu'on a laissés à l'étuve à 60° après les avoir bouchés. On constate au bout de peu de temps la formation d'un sel bleu pâle le long des parois latérales et à la surface du liquide. C'est sans doute le sel (2,1,5), moins soluble à 60° qu'à l'ébullition. Puis, au bout d'une nuit, on obtient un sel bleu, plus foncé, uniquement au fond des récipients. Ce sel, séparé par filtration, puis lavé à l'eau distillée et à l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles courtes (fig.18, pl.II), ce qui le différencie très nettement des sels basiques (1,1,5) et (2,1,5). Il en est de même de sa stabilité vis-à-vis de l'eau distillée et de l'alcool. On a obtenu ainsi 11,5 g de ce sel, contenant environ 50,3 % de cuivre, soit un rendement de l'ordre de 18 % par rapport au cuivre introduit sous forme de sel neutre. La solution ramenée à la température ordinaire laisse déposer un mélange de sels (1,0,1) vert et (2,1,5) bleu. Le tableau 11 donne l'analyse complète du sel insoluble bleu, et on peut encore constater que ce n'est pas le sel attendu, c'est-à-dire le sel (2,4,1) (échantillon 2b).

3)- le troisième procédé (traitement d'une solution d'acétate neutre, à froid, par une quantité d'ammoniaque insuffisante pour neutraliser tout l'acide acétique: BERZELIUS, réf.22, p.247), fournit une gelée verte, devenant bleu clair au lavage.

On a vu plus haut que l'addition d'ammoniaque en petite quantité, à froid, à une solution saturée de sel neutre, donne un précipité de sel (1,1,5): préparation g. Ce résultat s'obtient avec une quantité variable d'ammoniaque, suivant la concentration de ce réactif. On s'arrange pour ne précipiter ainsi que la moitié du cuivre.

On a donc utilisé une quantité plus grande de solution ammoniacale (50 à 60 % en plus), quantité insuffisante pour saturer tout l'acide acétique. On obtient une masse gélatineuse bleue, qu'on ne lave pas, mais qui devient spontanément et progressivement vert jaunâtre, au cours de l'agitation. On peut séparer au bout d'un certain temps ce produit formé de tout petits cristaux, dont l'analyse, rapportée dans le tableau 11 ne correspond pas aux indications de BERZELIUS.

4)- le quatrième mode opératoire (macération d'hydroxyde de cuivre dans une solution d'acétate neutre: BERZELIUS, réf.22, p.247), donne un produit vert clair, lourd, pulvérulent, dont BERZELIUS n'a pas fait l'analyse.

PROUST (101) (a) avait déjà obtenu le même sel, sans toutefois préciser sa constitution, mais il le considérait comme identique à celui qu'il avait déjà obtenu (100) par action de l'eau sur le vert-de-gris

(a)- Il s'agit du mémoire de PROUST au J.Phys., Ch., Hist. Nat., Arts-An 13 1804-61-110/117, et non du mémoire des Annales de Chimie-1800-[1]-22-26, comme le dit à tort GMELIN-KRAUT (7).

et qui contenait 63 % d'oxyde de cuivre.

L'expérience effectuée avec de l'hydroxyde de cuivre fraîchement précipité donne soit une masse caséeuse de sel (1,1,5), si la solution de sel neutre est assez concentrée, puis un précipité pulvérulent, vert-jaunâtre, soit directement ce dernier précipité, si la solution est assez diluée.

Le sel ainsi obtenu est fin, assez long à essorer sur verre fritté. On le lave à l'eau et à l'alcool et on le sèche. L'analyse détaillée (tableau 11) n'est pas conforme aux données de BERZELIUS.

5)- enfin, une cinquième technique (action de l'ammoniaque, sans excès, à l'ébullition, sur une solution d'acétate neutre: BERZELIUS, réf.22,p.247), conduit à un précipité gris-vert sale.

a)- en effet, en traitant par l'ammoniaque une solution bouillante concentrée d'acétate neutre, on arrive à ce que le précipité formé ne se redissolve plus par agitation. C'est en ce point qu'on s'arrête si l'on veut préparer le sel (2,1,5) (voir précédemment). Si on continue l'addition d'ammoniaque, le précipité devient au contraire plus abondant. On cessera d'ailleurs d'ajouter de l'ammoniaque avant de produire la redissolution de ce sel. Ce sera surtout une affaire de coup d'oeil, car il est bien difficile de fixer avec exactitude les conditions opératoires, température, concentration de la solution d'acétate, de la solution ammoniacale, etc... On filtre rapidement sur verre fritté n°3 ou 4. On a ainsi un sel vert jaunâtre dont on a rapporté l'analyse dans le tableau 11, échantillons 5a, 5b (fig.19, pl.III).

b)- la solution traitée à chaud par un excès d'ammoniaque ne donne pas de précipité; mais si, tout en continuant le chauffage et en maintenant l'agitation, on ajoute à nouveau de l'acétate neutre pulvérisé, on voit bientôt se former un précipité qui, après filtration, se présente avec une couleur gris-vert sale (schmutziggraugrüner, selon BERZELIUS). L'analyse de ce sel est encore donnée dans le tableau 11, échantillon 5c.

On fera immédiatement remarquer un détail important. Les cristaux ainsi obtenus sont beaucoup plus gros que ceux obtenus généralement (fig.20, pl.III). Ils sont arrondis sur les bords, en forme de feuilles de laurier. Ils présentent des défauts. Lavés à l'alcool, ils se déposent très vite et l'alcool conserve une teinte brune. Et surtout, le filtre en verre fritté est tapissé d'un enduit noir très fin, sans doute constitué par de l'oxyde de cuivre noir.

Il ne semble donc pas que le sel gris-vert sale obtenu par BERZELIUS soit un sel pur, mais plutôt le sel habituel, vert jaunâtre, accompagné d'un peu d'oxyde de cuivre, sous une forme extrêmement divisée. C'est cet excès qui a dû fausser l'analyse de BERZELIUS.

c)- enfin, la solution, abandonnée à un refroidissement spontané, donne souvent une nouvelle quantité de sel insoluble, extrêmement divisé, qu'on a reconnu être le même sel que ci-dessus (éch. 5d).

b)- sel (1,2,0).- ROUX (99) prépare le sel (1,2,0) de deux façons différentes: chauffage à l'air libre d'une solution aqueuse d'acétate neutre, dont il ne donne pas la concentration; chauffage à l'ébullition d'une solution à 16-20 % en poids, dans l'alcool à 34°.

Il obtient dans le premier cas, en surface, un composé gris bleuâtre, et au fond, un sel grenu, bleu; dans le deuxième cas, un composé bleu, très divisé, volumineux. Ses analyses concordent avec la formule (1,2,0), malgré un léger défaut de cuivre.

Le premier procédé a été repris, en chauffant simplement au bain de sable une solution, saturée à froid, d'acétate neutre. La solution se concentre progressivement, puis devient saturée. Les vapeurs qui s'en échappent alors présentent une odeur acétique très nette, et on constate la présence d'un sel bleu insoluble, qu'on sépare par filtration et qu'on peut laver à l'eau distillée pour le débarrasser de

l'excès de sel neutre. Ce sel n'est en effet pas décomposé instantanément par l'eau, comme les sels basiques précédents, sels (1,1,5) et (2,1,5). L'analyse du produit obtenu est également donnée dans le tableau 11. (échantillon b₁)

Il convient de partir d'une solution concentrée de sel neutre, car si l'on part d'une solution diluée, on obtient une décomposition partielle avec dépôt d'oxyde noir, comme l'a déjà fait remarquer GAY-LUSSAC (103).

Ce sel est encore signalé par IOFA, KOBRYN et GLYACHKO (94) comme se formant par addition de 0,67 équivalent de chaux à 1 équivalent d'acétate neutre, dans une solution à 6,66 % de ce sel (0,66 équivalent par litre, solution saturée à la température ordinaire). Ce serait un sel vert, en cristaux fins et denses.

Il est évident que les auteurs russes n'ont fait aucune analyse complète de leur sel ainsi obtenu et s'appuient sur l'autorité de BERZELIUS. L'expérience effectuée dans les conditions indiquées conduit à un sel du type (1,3), et, d'une façon plus précise, à un sel (1,3,2). (échantillon b₂ du tableau 11).

Voici les résultats analytiques obtenus avec les divers échantillons préparés, ainsi que les teneurs calculées pour les sels (2,4,1) et (1,2,0), ainsi que pour le sel (1,3,2), produit qui est le plus fréquent.

Tableau 11

Ech.	Cu%	C %	H%	C/Cu	Remarques
1 a	49,46	9,53	3,22	0,1926	Sel (1,1,5) (procédé BERZELIUS) traité par l'eau
1 b	49,67	9,55	3,22	0,1922	Sel (1,1,5) ppté par l'ammoniaque, traité par l'eau
2 a	50,29	12,75 12,83	2,69 2,78	0,2543	Sel bleu précipité par l'ammoniaque à 96°C
2 b	50,28	13,22	2,79	0,2829	Ammoniaque dans l'acétate neutre et maintien à 60°C (a)
3	49,51	9,40	3,20	0,1898	Pptation par NH ₃ à froid
4	49,87 49,33	9,93 9,45	3,09 3,07	0,1991 0,1910	Macération d'hydroxyde dans l'acétate neutre (2 exp.diff.)
5 a	49,79	9,64	3,09	0,1936	Ammoniaque dans le sel neutre à l'ébullition (2 exp.différentes)
5 b	49,78	9,69 9,60	3,23 3,23	0,1945	
5 c	49,44	9,66	3,17	0,1953	Sol. chaude avec excès d'ammoniaque et addition de sel neutre
5 d	49,64	10,20	3,39	0,2058	Sel ppté à froid par un excès d'ammoniaque (a)
b ₁	50,49	13,24	2,60	0,2622	Procédé de ROUX (99) (a)
b ₂	49,52	9,55 9,71	3,11 3,30	0,1944	Procédé des auteurs russes (94)
(2,4,1)	51,83	13,06	2,46	0,2520	N'existe pas } valeurs calculées
(1,2,0)	50,59	12,75	2,87	0,2520	
(1,3,2)	49,80	9,41	3,16	0,1870	

(a) - Excès de carbone pour une cause restée inconnue.

L'ensemble des remarques faites en reprenant les expériences de BERZELIUS et de ROUX nous a permis de mettre au point un procédé sûr de préparation de l'acétate basique (1,2,0), sans qu'il soit souillé d'autres corps.

D'uné part, BERZELIUS (réf.22,p.247) signale l'action de l'acétate neutre sur l'hydroxyde qui donne, comme on l'a vu (préparation 4) un sel différent de celui indiqué par BERZELIUS [sel (1,3,2)], et IOFA, KOBYN et GLYACHKO (94) indiquent la possibilité de transformer ce sel (1,3,2) [mais qu'ils croient être le sel (1,2,0)] en sel basique (1,1,5) par action d'un excès d'acétate neutre en solution.

D'autre part, BERZELIUS appelle "sel basique soluble" le sel basique (2,1,5), dont on a pu montrer la formation à partir du sel neutre et du sel (1,1,5), et il fait remarquer que la solution de ce sel basique (2,1,5) (contenant il est vrai de l'acétate d'ammonium), préparée à chaud et maintenue pendant quelque temps à 60°C, donne le sel (1,2,0).

On a donc cherché à réaliser la synthèse du sel (1,2,0) en passant par l'intermédiaire de 2 ou 3 autres sels. Les expériences préliminaires sont exposées plus loin (chap.XII), à propos de l'action des bases sur les solutions de sel neutre. Elles ont montré qu'il fallait utiliser un gros excès de sel neutre par rapport à l'hydroxyde (2,5 à 3 fois le poids théorique). On a donc réalisé les mélanges suivants:

- | | |
|---|-------------|
| a)- 5,0 g de cuivre sous forme de Cu(OH)_2 | } en double |
| 6,25 g de cuivre sous forme d'acétate neutre | |
| 250 g d'eau | |
| b)- 5,0 g de cuivre sous forme de Cu(OH)_2 | } en double |
| 7,50 g de cuivre sous forme d'acétate neutre | |
| 250 g d'eau | |

Le tout a été placé dans l'étuve à 60°C. La transformation s'est faite comme prévu, par l'intermédiaire du sel (1,3,2), puis du sel (1,1,5) et du sel (2,1,5), et au bout de 3 jours, l'un des mélanges (b) ne contenait plus que du sel (1,2,0). Au contraire, l'un des mélanges (a) a demandé plus de 8 jours pour que sa transformation soit complète.

Les solutions contenant en suspension le sel (1,2,0) renferment certainement du sel (2,1,5) dissous, et celui-ci risque de se décomposer au cours du lavage du sel insoluble (1,2,0), souillant ainsi ce sel et risquant de boucher les pores du verre fritté. C'est pourquoi le sel (1,2,0) a été soigneusement lavé sur filtre avec une solution de sel neutre pur, avant d'être lavé à l'eau distillée et à l'alcool. Le sel (1,2,0) est le premier acétate basique que nous rencontrons, qui soit assez stable pour pouvoir être lavé à l'eau sans décomposition immédiate, et qui peut ainsi être obtenu pur.

Le résultat global est le suivant:

Environ 19,1 g de cuivre ont été utilisés au total, sous forme d'hydroxyde humide, et 82,5 g d'acétate neutre. On a eu au total 55,30 g de sel (1,2,0), alors que le calcul donne 56,62 g soit un rendement moyen de 97,6 % par rapport au cuivre de l'hydroxyde.

L'analyse complète d'un échantillon moyen a donné

Cu % tr.: 50,24	C % tr.: 12,93	H % tr.: 2,86
calc.: 50,59	calc.: 12,75	calc.: 2,87

Les solutions récupérées ont été additionnées de sel neutre et d'hydroxyde dans les proportions voulues pour former à nouveau le sel (1,2,0), puis remises à nouveau à l'étuve à 60°C. Elles furent sorties au bout de 8 jours. Les solutions contenaient alors, en milligrammes de cuivre métal par centimètre cube, respectivement

a ₁	a ₂	b ₁	b ₂
14,77	12,83	18,23	19,40 mg Cu p.cm ³

La différence des concentrations provient de ce que les solutions avaient donné précédemment des quantités un peu différentes de sel (1,2,0); le rendement trouvé de 97,6 % était un rendement moyen.

Dans la solution b₂, qui avait donné lors de la première expéri-

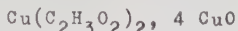
ence la transformation la plus rapide, on a encore eu une transformation complète en sel bleu; au contraire, la solution a₂ qui avait donné la transformation la plus lente, a donné cette fois un sel qui était souillé d'un peu d'oxyde noir CuO.

On peut donc tirer la conclusion suivante:

La transformation d'un mélange d'hydroxyde et de sel neutre est facile, rapide, et pratiquement totale, à l'étuve à 60°, en présence de sel neutre en excès, pourvu que cet excès soit suffisant. On peut admettre qu'il faut 18 à 19 mg de cuivre métal par centimètre cube, soit 56,5 à 59,7 g d'acétate monohydraté par litre. En prenant une solution à 60 g de monohydrate (0,3 M ou 0,6 N), ou même une solution saturée à froid [SANDVED (72)], et en ajoutant les quantités correspondantes de sel neutre et d'hydroxyde, on aura à coup sûr réalisé les conditions favorables à la transformation.

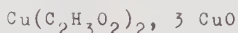
IV.- Type (1,3).- Il faut arriver en 1930 avec le travail de DUBSKY, TESARIK et OKAC (104) pour trouver mention d'un sel (1,3,z).

GMELIN-KRAUT (7) mentionne à tort la non obtention du sel



par SABATIER (102), à partir de "l'hydrate brun 4 CuO, H₂O". SABATIER dit bien que "l'hydrate brun" reste inaltéré au contact des solutions d'acétate neutre, mais sans préciser quel sel ne se produit pas.

GMELIN-KRAUT (7) commet une autre erreur en citant le même mémoire de SABATIER (102), et en disant que l'on obtient facilement le sel



Ce serait alors, d'après notre nomenclature, un sel (1,3,3̄). En réalité SABATIER dit que l'acétate basique obtenu est "trimétallique"; puis plus loin, "triquivrique". En se reportant aux travaux de SABATIER, on constate que, pour cet auteur, le préfixe "tri" se rapporte à la totalité du cuivre, et non pas seulement à la partie que l'on écrit sous forme de base ou d'oxyde basique. Il s'agit dans le mémoire de SABATIER (102) d'un sel (1,2,0) vert, que cet auteur aurait obtenu à partir de l'hydroxyde, mais qui serait impossible à obtenir à partir de "l'hydrate brun". Ce mode opératoire est tout à fait semblable à celui indiqué par BERZELIUS (réf.22,p.247) et par PROUST (101) et que nous avons discuté à propos du sel (1,2,0) (préparation 4). Il est curieux de constater que, dans son mémoire, SABATIER donne cinq analyses détaillées seulement, pour sept sels, et justement pas celle de l'acétate basique. En réalité, ce n'est pas un sel (1,2) qu'il a obtenu, mais un sel (1,3) comme on le verra.

Cette préparation est discutée à cette place, et non dans les préparations du sel (1,2,0) vues précédemment, parce que l'interprétation erronée de GMELIN-KRAUT se trouve plus près de la réalité que le texte même de SABATIER.

Les auteurs tchèques (104) indiquent la préparation du sel (1,3,1) par action d'une solution étendue de potasse (1,2 g dans 350 g d'eau) sur une solution étendue d'acétate de cuivre (8 g dans 600 g d'eau). Ils ont obtenu un précipité bleu (?), dont la teneur en cuivre répondait à la formule



mais "ils ne peuvent affirmer avec certitude que le corps cité répond à la formule ci-dessus, parce qu'il a été impossible d'y doser l'acide acétique". Ils écrivent ce sel



et le considèrent suivant la nomenclature de Werner comme un sel "hexol".

Plus récemment, DESCHAMPS (105) a mis en évidence un sel du type

(1,3), lors de la précipitation de solutions diluées d'acétate de cuivre par l'ammoniaque étendue. On se reportera à ce sujet à la 3^e préparation que donne BERZELIUS pour le sel (1,2). Il se produit, suivant DESCHAMPS, une variation brusque de pH dans la solution, lorsque les 3/4 de l'acide acétique ont été neutralisés. C'est exactement ce qu'ont obtenu de nombreux auteurs dans la neutralisation et la précipitation d'un sel de cuivre (sulfate, chlorure, nitrate, chlorate, trichloracétate, etc...) par une base forte (soude, potasse, baryte) [voir par exemple les mémoires de HOPKINS et BEEBE (106), BEEBE (107), CARRIERE, GUITER et PORTAL (82)]. Mais DESCHAMPS n'a pas isolé le sel basique.

Un tel sel est encore signalé par GELOSO et DESCHAMPS (108), mais là encore, sa formule exacte n'est pas indiquée, sa teneur en eau n'est pas précisée.

Il est très curieux que le plus stable des acétates basiques de cuivre n'ait pas été reconnu plus tôt comme individualité chimique bien déterminée. La première préparation qui en ait été faite remonte certainement aux toutes premières préparations du sel (1,1,5) lui-même, comme on le comprendra par la suite, c'est-à-dire à l'antiquité même. Le premier auteur qui en fasse mention est PROUST (100), qui fait agir l'eau sur le vert-de-gris, sel (1,1,5) bleu. Il n'en donne qu'une analyse sommaire (63 % d'oxyde CuO). Dans son second mémoire, PROUST (101) dit qu'il l'obtient par action de "l'hydrate" (hydroxyde de cuivre) sur une solution de sel neutre, mais ne donne aucune analyse. PHILLIPS (91) a également obtenu ce sel par décomposition du vert-de-gris par l'eau, et, d'après cet auteur, le précipité verdâtre obtenu contiendrait, à l'état anhydre, 76,38 % d'oxyde CuO. Mais PHILLIPS ne dit rien sur la manière dont il a opéré. BERZELIUS (réf.22, p.236) cite le travail de PROUST, aussi bien que celui de PHILLIPS, et en particulier "le sel vert qui, suivant ses données, se compose de 2 atomes d'oxyde de cuivre, et d'un atome d'acide", ce qui correspond bien avec une formule du type (1,3) suivant notre nomenclature. Mais d'après BERZELIUS, les analyses de PHILLIPS ne concordaient pas avec la règle empirique qu'il avait énoncée au début de son mémoire et que celui-ci était destiné à vérifier. Pourquoi BERZELIUS a-t-il négligé si complètement les indications précises de PHILLIPS ? Comment a-t-il pu laisser passer le sel (1,3) que lui fournissaient 4 des 5 préparations qu'il a données d'un sel (2,4,1) qui n'existe pas ?

L'explication réside sans doute dans le fait signalé au chapitre I, à savoir que des sels basiques à structure différente peuvent avoir des teneurs en cuivre assez voisines, par une sorte de compensation interne, pour qu'on arrive à les confondre. Si l'on ne prend pas garde, si l'on ne fait pas une analyse complète, on peut prendre pour légère erreur expérimentale une différence de composition, due en réalité à une différence de structure. Voici les teneurs en cuivre, oxyde de cuivre, carbone et hydrogène, de plusieurs sels, hypothétiques ou réels, de type (1,2) et de type (1,3), avec des teneurs en eau différentes :

Tableau 12

Sels	Cu%	CuO%	C %	H%	C/Cu	Remarques
(2,4,1) (?)	51,83	64,89	13,06	2,46	0,2520	Bleu
(1,2,0)	50,59	63,34	12,75	2,67	0,2520	
(1,3,0) (?)	53,58	67,07	10,12	2,55	0,1890	
(1,3,1) (?)	51,62	64,62	9,76	2,86	0,1890	
(1,3,2)	49,80	62,34	9,41	3,16	0,1890	Vert jaunâtre

Si les teneurs en un élément varient dans des limites assez faibles, on remarquera que le rapport C/Cu varie d'une façon brusquée et est caractéristique du type de sel considéré.

En se reportant au tableau 11, on constate que 4 méthodes nous donnent déjà le sel (1,3,2), dont l'individualité a été reconnue par nous (95).

Nous pouvons citer encore une autre méthode qui donne, moyennant certaines précautions, des cristaux plus gros.

On prépare par agitation à la température ordinaire, 2 litres de solution presque saturée d'acétate neutre de cuivre (6 % de sel en poids). La moitié du liquide est versée dans un grand bécber, et, en agitant fortement, on ajoute de l'ammoniaque concentrée, jusqu'à redissolution totale du précipité, mais sans gros excès. On verse dans le liquide bleu foncé obtenu le reste de la solution d'acétate neutre. On obtient aussitôt une masse gélatineuse, bleu violacé, que l'on s'abstient d'agiter. On laisse en repos à la température ambiante: le précipité s'éclaircit et se contracte, il semble se feuilletter. Après un ou deux jours, des points cristallins vert foncé apparaissent sur les parois du bécber. Leur nombre augmente et la masse gélatineuse diminue fortement de volume apparent. Il ne reste bientôt plus qu'une mince couche de sel vert jaunâtre au fond du bécber. Il reste bien encore une petite quantité d'un produit basique bleu (hydroxyde de cuivre ou sel basique ?) non identifié, dont on se débarrasse facilement par lavage. Le produit cristallin obtenu est assez foncé, dense. On le lave à l'eau et à l'alcool et on le sèche. Sa masse (63,8 g pour 120 c. de monohydrate utilisé) correspond à un rendement de 75 % environ par rapport à la masse théorique de 83,4 g que donnerait le sel neutre utilisé s'il était transformé en totalité en ce composé. Examiné au microscope, il se présente sous la forme de boules presque sphériques, vert émeraude, que l'on peut écraser facilement entre lame et lamelle, ce qui donne des écailles irrégulières, fortement diffringentes. Les "sphères" observées semblent donc formées d'écailles qui rayonnent autour d'un centre à partir duquel elles se sont formées.

En résumé, si, au cours de ce travail, nous n'avons pas pu préparer d'acétate basique nouveau, puisque tous étaient déjà connus, nous avons pu cependant d'une part préciser la formule de l'un d'eux, l'acétate (1,3,2), et d'autre part montrer qu'il avait été auparavant confondu avec l'acétate (1,2,0), dont seule sa teneur en cuivre le rapproche.

Si l'individualité chimique de chacun des corps obtenus, sels basiques (2,1,5), (1,1,5), (1,2,0), (1,3,2), est suffisamment prouvée par l'ensemble des analyses effectuées, nous pouvons cependant apporter une confirmation de leur existence propre en tant qu'espèces cristallographiques définies, en présentant dans la figure 21 (pl. III), les diagrammes de Debye-Scherrer obtenus avec ces corps (a).

Nous y avons ajouté les diagrammes de l'acétate monohydraté et de l'acétate de cupridiammine, montrant une évidente différence de structure, et les diagrammes de CuO (analogue à celui de la tenorite naturelle) et celui de Cu(OH)_2 préparé par nous. On comparera le diagramme de ce dernier corps avec le diagramme électronique de la figure 3, pl. I. On remarquera qu'aucun des acétates basiques ne présente de raies se trouvant dans les diagrammes de l'oxyde ou de l'hydroxyde: ainsi, ces acétates basiques sont bien des composés définis, et non des mélanges contenant l'hydroxyde de cuivre.

C.- Propionates basiques de cuivre.

Jusqu'à présent, un seul propionate basique de cuivre était connu avec certitude. Il a pour symbole (1,1,0): RENARD (27), PICKERING (54) Ce dernier auteur pense l'avoir déshydraté à 100°C en sel (1,1,1), c'est-à-dire en un sel auquel il donne la formule



- (a) - Nous tenons à exprimer nos sentiments de profonde reconnaissance à Madame Herpin, qui a bien voulu exécuter au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne les diagrammes de la figure 21.

Nous verrons au chapitre XIII ce qu'il faut en penser.

Nous avons donc repris la préparation de ce corps et essayé d'obtenir d'autres propionates basiques.

La plus grande solubilité du propionate de cuivre dans l'eau, le prix de revient plus élevé de ce sel, ont fait que les essais systématiques n'ont pas été aussi nombreux qu'avec l'acétate. Mais le propionate de cuivre s'hydrolyse heureusement plus facilement que l'acétate, et cette réaction à elle seule nous a donné des résultats très intéressants.

Il suffit d'abandonner dans le laboratoire, à la température ordinaire ou à l'étuve à 60°, ou à 100°, des solutions de propionate de cuivre, de teneurs convenables en ce sel, pour obtenir une quantité assez importante de sels basiques cristallisés. Les conditions réalisées vont être précisées pour chaque sel.

I.- Propionate basique (1,1,0).- Les solutions stœchiométriquement neutres de propionate de cuivre, abandonnées dans un bœcher à l'étuve à 60 ou 100°, ou au bain de sable, laissent déposer un sel bleu pâle qui donne parfois des globules creux flottant sur la solution. On peut séparer facilement ce sel sur verre fritté, et on peut le laver à l'eau pour le débarrasser de la solution qui l'imprègne, puis à l'alcool. Il se présente sous une forme à coup sûr cristalline, mais impossible à définir, étant donné l'extrême petitesse des cristaux.

On peut l'obtenir en plaques bleu foncé, si l'on prend soin d'éviter tout mouvement de la solution, en l'enfermant dans un ~~en~~lameyer bouché. Ces plaques, qui adhèrent aux parois du vase, peuvent en être facilement détachées avec un agitateur. Elles sont composées de boules agglomérées, de quelques dixièmes de millimètre de diamètre.

Quelle que soit l'origine de ce corps, il répond bien à la formule $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou (1,1,0), ainsi qu'on peut le voir dans le tableau 13, échantillons la et lb.

II.- Propionate basique (1,1,5).- Deux sortes d'essais ont été faits pour obtenir un propionate du type (1,1) qui soit hydraté, essais de précipitation d'une part, de synthèse d'autre part.

La méthode de IOFA, KOBRYN et GLYACHKO (94) a été appliquée avec la baryte et la chaux. Avec la baryte, on a une pâte onctueuse qui, mise sous forme de boules, durcit ~~en~~ séchant et devient "à l'épreuve du couteau".

Avec la chaux, on obtient un sel cristallisé en très longues aiguilles (fig. 22, pl. III), dont l'analyse se trouve dans le tableau 13, échantillon 2a.

L'ammoniaque donne également ce même sel, à condition de prendre la précaution de ne pas précipiter plus de la moitié du cuivre de la solution (tableau 13, éch. 2b) [voir à ce sujet la préparation par l'ammoniaque de l'acétate (1,1,5)].

Par ailleurs, l'hydroxyde de cuivre agit sur les solutions de propionate de cuivre comme on l'a déjà indiqué (10). Il se produit plusieurs sels basiques suivant la concentration initiale de la solution et la quantité d'hydroxyde ajouté. Mais avec une solution à 8 % environ en sel soluble, on obtient le sel basique (1,1,5) (tableau 13, échantillon 2c).

On n'a pas obtenu ce sel par hydrolyse directe, dans les essais effectués, mais cela n'exclut pas la possibilité d'un tel mode de formation, si les conditions favorables (que nous n'avons pas recherchées) étaient réalisées.

Comme pour l'acétate (1,1,5), il est impossible de laver le sel obtenu à l'eau, sans le décomposer en propionate neutre et en un autre sel plus basique.

III.- Propionate basique du type (2,1).- L'hydrolyse : la température ordinaire, ou mieux à 25-30°C, des solutions neutres de propionate de cuivre, donne un sel du type (2,1). En laissant par exemple de telles solutions sur un radiateur en fonctionnement, on voit bientôt une im-

portante quantité de cristaux se déposer contre les parois du récipient.

Avec une solution à 120 g de propionate neutre monohydraté par litre, on obtient des cristaux en aiguilles, vert foncé, assez gros (fig.23, pl.III), que l'analyse (échantillon 3a) révèle être le sel



Au cours d'un essai de préparation du sel (1,1,5), une quantité trop grande de sel neutre a été employée, conduisant à une solution trop concentrée en propionate neutre, et donnant un sel vert, dont l'analyse (tableau 13, éch.3b) montre encore le type (2,1) et d'une façon plus précise, la formule (2,1,3). Il faut interpréter cette préparation comme s'étant produite en deux phases successives, formation préalable du sel (1,1,5), puis transformation de celui-ci en sel (2,1,3), en présence de la solution concentrée.

Par ailleurs, au cours d'une récupération de divers propionates basiques, ceux-ci ont été mis en présence d'une solution acide de propionate de cuivre, mais la quantité de base combinée dans les sels basiques était trop importante pour pouvoir être entièrement neutralisée par l'acide de la solution. On a donc obtenu une certaine quantité d'un précipité bleu clair, en fines aiguilles, que le passage pendant 24 heures à l'étuve à 60°C, en présence de la solution où il s'est produit, a transformé en sel (2,1,3), vert foncé (éch.3c).

Il n'est pas possible de laver à l'eau le propionate (2,1,3). Ce sel est décomposé en sel neutre et en un propionate plus basique.

Le procédé par hydrolyse directe présente l'avantage évident de n'introduire aucun constituant nouveau dans les solutions. Il donne des quantités suffisantes de produit pour pouvoir être recommandé comme mode de préparation. On arrive facilement à obtenir 10 % du cuivre mis en solution sous forme de précipité de sel (2,1,3).

Le reste des solutions peut être traité par hydrolyse à l'ébullition pour obtenir le sel (1,1,0), ou par la baryte ou l'hydroxyde de cuivre pour obtenir le sel (1,1,5) ou un sel plus basique.

Il ne semble pas exister de sel (2,1,5) comme c'était le cas pour l'acétate de cuivre.

IV.- Propionate basique (1,2,0).- De nombreux essais de préparation d'un tel sel ont conduit pendant longtemps à des échecs répétés. On s'attendait à avoir un sel (1,2,0), bleu clair comme l'acétate correspondant. On avait en fait, à 60° et plus haut, le sel (1,1,0), bleu foncé. La cause en était dans la concentration trop élevée des solutions utilisées. En partant d'une solution à 25 g de propionate neutre monohydraté par litre, à l'étuve à 60°, on a d'abord formation de cristaux verts [voir ci-dessous le sel (2,5,8)], que l'on sépare. La solution, remise à l'étuve, laisse déposer un sel en fines aiguilles bleues, courtes (fig.24, pl.III), présentant des reflets métalliques, et adhérant à peine aux parois de l'erlenmeyer.

L'expérience répétée en introduisant au préalable une petite quantité d'acide propionique [ce qui correspond au sel basique (2,5,8) séparé], devait permettre l'obtention directe du sel (1,2,0). C'est effectivement ce qui a eu lieu et on a retiré 2,61 g de sel à 46,7 % de cuivre, soit un rendement de 17,4 % par rapport au cuivre mis en jeu.

Mais on a pu obtenir de bien meilleurs résultats en ne séparant pas le premier sel basique qui se forme. En laissant à l'étuve à 60° un litre de solution contenant 25 g de monohydrate, pendant plusieurs jours, et en surveillant fréquemment la solution, on a pu observer la formation des cristaux verts, puis leur disparition, probablement au moment où la teneur en acide libre de la solution a été suffisante pour permettre la formation d'un nouveau sel, et enfin leur remplacement par le sel bleu, dont on a retiré 3,66 g. Sa teneur en cuivre étant de 46,9 %, cela fait un rendement de 24,6 % par rapport au cuivre mis en jeu. L'analyse complète est donnée dans le tableau 13, éch.4.

Elle correspond à la formule



Il faut remarquer que ce sel paraît sensible à l'action de l'eau et de l'alcool (le lavage avec ce dernier liquide donne une solution bleue), alors que l'acétate (1,2,0) pouvait être lavé avec ces deux corps sans être décomposé. Les analyses faites sur les produits obtenus après lavage ont présenté une teneur un peu faible en cuivre. Les analyses de ce sel rapportées dans le tableau 13 ont été effectuées sur un produit convenablement essoré, mais non lavé.

En vue de l'étude des propriétés de ce corps, une nouvelle préparation en a été faite: 70 g de propionate monohydraté ont été dissous dans 3 litres d'eau et laissés 3 jours à l'étuve à 60°C. Le sel obtenu (13,06 g) contient 46,88 % de cuivre et correspond à un rendement de 29,2 % par rapport au cuivre mis en jeu.

La solution restante peut être traitée par la baryte pour obtenir un sel plus basique encore.

V.- Propionate basique du type (2,5).— On pouvait espérer préparer un propionate basique du type (1,3), analogue à l'acétate (1,3,2), en opérant comme on l'avait fait pour celui-ci.

Pour cela, on a traité progressivement par l'eau les sels basiques précédents, sels (2,1,3) et (1,1,5). La réaction s'est faite en donnant une poudre cristalline vert foncé (fig.25, pl.III) (éch.5a), formée de boules ressemblant à des coques de châtaignes, et constituées elles-mêmes par des agglomérats de cristaux en forme de parallélogrammes ou de losanges. L'analyse complète de ce produit a donné pour le rapport C/Cu une valeur égale à 0,3223. Or pour les types (1,2) et (1,3) ce rapport aurait eu respectivement les valeurs 0,3780 et 0,2835.

Le nouveau sel est donc d'un type intermédiaire. Le calcul montre que pour un sel (2,5) le rapport C/Cu serait égal à 0,3240. La teneur en cuivre trouvée donne, pour 7 atomes de cuivre, une masse molaire approchée de 1045, et l'on est alors conduit à admettre la présence de 8 molécules d'eau environ. Le tableau 13 donne les valeurs des pourcentages des divers éléments, calculés pour un sel (2,5,8) ($M=1051,245$) ainsi que les valeurs obtenues expérimentalement.

Une autre préparation, conduite plus rapidement, a donné les mêmes résultats (éch.5b), mais des cristaux beaucoup plus petits et de forme mal définie.

On a essayé de faire agir une quantité de chaux plus grande que dans la préparation du sel (1,1,5). On a obtenu au début un précipité bleu, qu'un chauffage modéré a transformé en une poudre verte, facile à séparer (éch.5c). La solution récupérée a laissé ensuite déposer une petite quantité de cristaux bien formés (fig.26, pl.III) (éch.5d).

La solution M/4 de baryte donne facilement le même sel, si l'on a soin de ne pas employer un excès de base (éch.5e).

mais il existe un procédé encore beaucoup plus simple de préparation de ce corps, procédé qui n'introduit dans la solution aucun constituant nouveau. Il suffit de laisser s'hydrolyser à la température ordinaire ou à 60°C des solutions suffisamment diluées.

Par exemple, une solution à 25 g par litre de propionate neutre monohydraté, abandonnée dans un récipient fermé, à la température ambiante, présente au bout de quelques jours une grande quantité de petits cristaux (fig.27, pl.III) le long des parois. L'analyse (éch.5f) montre que l'on a encore le même corps et on calcule, à partir du sel obtenu (1,14 g) un rendement de 6,9 % par rapport au cuivre mis en jeu.

Une solution identique, mise à l'étuve à 60°, a donné dans un premier temps un sel vert (éch.5g) que l'on a séparé et qui est le même sel (poids obtenu: 1,55 g; rendement: 9,4 % par rapport au cuivre).

Ce sel s'obtient encore par action directe du propionate neutre en solution sur l'hydroxyde, si la solution de propionate a une concentration faible (5 à 6 %). Il se fait vraisemblablement le sel (1,1,5),

puis celui-ci se décompose en sel neutre et sel plus basique (2,5,8).

On trouvera dans le tableau 13 les analyses effectuées sur les divers propionates basiques préparés.

Tableau 13

Ech.	Cu%	C %	H%	C/Cu	Remarques
1 a	41,60	---	--	----	Sel fin, bleu clair
	41,36	23,69	4,20	0,5727	Boules bleu clair
1 b	41,26	23,80	4,02	0,5768	Précipité bleu foncé (vase clos)
Calc.	41,36	23,45	3,93	0,5670	Sel (1,1,0)
2 a	---	18,74	--	----	Précipité par la chaux
2 b	31,75	20,30	5,18	(0,6393)	Précipité par l'ammoniaque (°)
2 c	32,41	19,90	5,10	(0,6140)	Hydroxyde + sel neutre (°)
Calc.	31,98	18,13	5,58	0,5670	Sel (1,1,5)
3 a	33,47	25,32	4,97	0,7565	Hydrolyse à 30° (120 g par litre)
3 b	33,40	25,67	4,95	0,7685	Hydroxyde + sel en excès
3 c	33,06	---	--	----	Récupération de sels basiques
Calc.	33,38	25,24	4,94	0,7560	Sel (2,1,3)
4	46,91	17,94	3,63	0,3824	Hydrolyse à 60° (25 g par litre)
Calc.	47,09	17,80	3,48	0,3780	Sel (1,2,0)
5 a	42,53	13,73 13,56	4,38 4,32	0,3228	Action lente de l'eau sur un sel basique
5 b	42,59 42,56	14,09 14,05	4,67 4,54	0,3306 0,3301	Action rapide de l'eau sur un sel basique
5 c	42,20	13,68 13,90	4,46 4,53	0,3267	Précipitation par la chaux et chauffage du précipité
5 d	42,17	14,07 13,97	4,56 4,64	0,3329	Résidu de l'action de la chaux sur une solution de propionate
5 e	42,22	---	--	----	Précipitation par la baryte
5 f	42,34	---	--	----	Hydrolyse à froid (25 g/l)
5 g	42,32	14,11	4,47	0,3334	Hydrolyse à 60° (25g/l: 1er temps)
Calc.	42,31	13,71	4,41	0,3240	Sel (2,5,8)

VI.-Propriétés physiques et chimiques des divers propionates basiques.

Les propriétés physiques des divers propionates basiques ainsi préparés n'ont pas été examinées en détail. On peut toutefois affirmer que tous les corps obtenus sont nettement cristallisés, biréfringents, mais sans que l'on puisse définir le système auquel ils appartiennent. De plus, au cours des analyses effectuées, on a pu constater une "mouillabilité" bien moindre que celle des formiates et des acétates basiques, phénomène dû probablement à la projection vers l'extérieur d'une chaîne paraffinique plus longue. Toutefois, la mouillabilité augmente à mesure que le sel devient plus basique, et plus hydraté.

Parmi les propriétés chimiques, on peut citer la solubilité dans les solutions d'acides minéraux, ou d'acide propionique, ou dans les solutions ammoniacales. Mais ceci est parfaitement normal. L'action de l'eau sera étudiée plus en détail au chapitre X.

Il faut remarquer que le propionate (2,5,8) ne réagit pas sur les solutions, même concentrées de propionate pour donner un sel moins basique. Il se comporte donc tout différemment de l'acétate (1,3,2), qui conduisait à l'acétate (1,1,5), et éventuellement au sel (2,1,5).

(P) - Excès de carbone: il possibilité de laver le produit.

En résumé, les formiates, acétates, propionates neutres de cuivre se distinguent par les différents hydrates qu'ils donnent; ils se différencient également très nettement par les sels basiques auxquels ils donnent naissance. Bien que les trois sels conduisent à des sels basiques du type (2,1) et du type (1,1), ceux-ci présentent des degrés d'hydratation variables d'un acide à un autre. S'il y a 3 sels (1,2,0), le formiate se distingue par sa couleur vert jaunâtre, alors que les deux autres sont bleus. S'il y a un formiate (1,3,0), l'acétate basique correspondant s'écrit (1,3,2), et on n'a pas obtenu de propionate (1,3). Le propionate se singularise par son sel (1,1,0), obtenu en milieu aqueux, et par un sel d'un type nouveau, plus compliqué, le propionate (2,5,8).

A l'exception des formiates (2,1,2) et (1,1,0), et du propionate (1,1,0), ils peuvent être obtenus par combinaison directe de l'hydroxyde de cuivre avec le sel neutre correspondant, à condition de se placer dans des conditions convenables de concentration.

Mais nous avons pu confirmer entièrement les conclusions de SABATIER (102): l'acétate neutre en solution ne réagit pas sur "l'hydrate brun", qui est plus probablement un oxyde CuO ayant fixé par adsorption une certaine quantité d'eau. Un tel corps est resté plusieurs mois inaltéré au contact d'une solution d'acétate; il en a été de même au contact d'une solution de propionate. Au contraire, le formiate neutre se comporte comme les sels minéraux. Si la réaction est beaucoup plus lente que dans le cas du sulfate, du chlorure ou du nitrate, elle n'en est pas moins très nette, avec formation de sel basique jaune verdâtre, du type (1,3).

Cependant l'absence de réaction avec les solutions d'acétate et de propionate nous conduit à maintenir notre point de vue, quant à la nomenclature des sels basiques, que nous écrivons en y faisant figurer sel, base et eau, et non l'oxyde basique.

Des différences de propriétés chimiques se manifesteront encore entre ces divers sels, dans leur comportement vis-à-vis de l'eau et sous l'action de la chaleur.

Chapitre IV

Purification de l'acétate de cuivre commercial.

L'acétate de cuivre est un produit industriel, et il peut être intéressant dans certains cas de le purifier. Il est nécessaire au préalable de connaître les impuretés qu'il contient.

Le sel commercial se présente sous forme d'une poudre vert bleuâtre, terne, d'aspect amorphe. Ce n'est pas qu'elle ne soit pas cristallisée, mais les manipulations du sel en ont brisé les cristaux.

Une quantité de 5 g, de même provenance (d'ailleurs inconnue), a été tamisée au tamis à mailles carrées de 0,5 mm de côté, dans le but d'homogénéiser le produit. Le refus au tamis a été constitué par quelques brins de paille, petits éclats de bois, grains de sable, débris de sac, etc... Il était peu important (inférieur à 1 g, soit 0,02 %). Les opérations suivantes se rapportent au produit tamisé.

A.- Analyse de l'acétate de cuivre commercial.

Les opérations analytiques que nous allons décrire n'ont pas été effectuées suivant un plan prévu à l'avance. Leur nécessité s'est au contraire imposée progressivement, chaque opération révélant son caractère indispensable parce qu'à un moment donné de l'étude du sel, un fait particulier, et souvent un ennui matériel, sont venus montrer la présence d'une impureté. Ainsi, au cours du dosage du cuivre, effectué sur 1 g de sel environ, un léger voile brun sur l'anode a montré la présence de plomb. A ce moment, on a recherché systématiquement ce métal et essayé de le doser.

1.- Solubilité dans l'eau pure et dans l'eau acidulée.- On a examiné la solubilité du produit commercial dans l'eau pure, dans l'eau à 10% en volume d'acide acétique et dans l'eau à 10% en volume d'acide nitrique. Dans ces deux derniers cas, les liquides de dissolution étaient respectivement environ 1,6 N en CH_3COOH et environ 1 N en HNO_3 .

Des filtres sans cendres ont été placés dans des pèse-filtres que l'on a laissés ouverts pendant une nuit dans une étuve à 100°C. Les pèse-filtres ont été fermés dans l'étuve et mis à refroidir à côté de la balance. La pesée a été effectuée après équilibrage thermique et équilibrage hygrométrique extérieur des pèse-filtres.

On a dissous chaque fois 50 g de produit dans 800 cm³ d'eau pure ou d'eau acidulée; on a filtré sur les filtres précédents, et les résidus ont été lavés avec 200 cm³ d'un liquide identique au liquide de dissolution. De plus, dans le cas de l'eau acidulée par l'acide nitrique, on a rincé à l'eau pure jusqu'à disparition d'acidité.

Les filtres ont été séchés à l'air, puis à l'étuve comme précédemment, et pesés à nouveau, en prenant les mêmes précautions que lors du tarage.

a)- dissolution dans l'eau pure: les 50 g de produit sont mis en suspension dans l'eau distillée (800 cm³) et fortement agités. On laisse reposer une nuit et on décante les 3/4 de la solution qu'on filtre en premier lieu. On termine la filtration, puis on rince jusqu'à ce que le filtre soit incolore (absence d'ions Cu^{++}) et on laisse sécher à l'air, puis à l'étuve.

Le résidu est grisâtre, avant et après passage à l'étuve. Les résultats de 2 essais sont concordants (voir tableau 14).

b)- dissolution dans l'acide acétique 1,6 N: à la température ambiante, les 800 cm³ d'acide 1,6 N ne dissolvent pas entièrement le sel. La présence d'acide acétique a diminué la solubilité de l'acétate de cuivre. Le mélange sel-solvant a été longuement agité à froid, puis chauffé et filtré à chaud. Le lavage avec le reste de solvant a été effectué à froid.

Le résidu sec est bien plus noir que précédemment. Les résultats, en bonne concordance, indiquent une quantité plus faible d'insoluble:

voir § II, l'analyse des résidus insolubles.

c)- dissolution dans l'acide nitrique 1 N: la dissolution a été très facile à froid et on n'a pas eu de résidu à apparence saline. On a lavé avec 200 cm³ d'acide nitrique 1 N, puis à l'eau.

Le résidu obtenu est noir. Les résultats de 2 essais sont assez voisins.

II.- Analyse des résidus insolubles.- Les résidus insolubles obtenus dans les 3 cas précédents ont été analysés. Un examen grossier à la loupe montre la présence de petits éclats de bois, de fibres de sac, de sable, etc... Ces résidus ont été calcinés et on a pu déterminer ainsi la perte de poids représentant les matières organiques: bois, fibres, ions acétiques, ainsi que l'eau combinée: sels basiques.

Les matières non combustibles ont été traitées, dans les cas (a) et (c), par un mélange de 20 cm³ d'eau et 2 cm³ d'acide nitrique concentré. On a ainsi pu dissoudre les oxydes de cuivre, plomb, fer, aluminium, etc..., éventuellement présents. On a filtré sur filtre sans cendres, et lavé à fond, à froid, sur filtre. On a réuni filtrat et eaux de lavage.

Dans le cas (b), le résidu fixe de la calcination a été chauffé en présence de bisulfate de potassium. C'est sans doute la cause de la quantité plus grande d'oxydes de fer et d'aluminium ainsi obtenue (valeurs de p₃ dans le tableau 14, colonnes du milieu). On a de même filtré et lavé comme ci-dessus.

L'insoluble a été calciné et pesé de nouveau, soit P₂.

La solution a été électrolysée pour y doser le cuivre et éventuellement le plomb.

Après séparation de ces 2 métaux, l'électrolyte a été traité par l'ammoniaque en excès pour précipiter les hydroxydes de fer et d'aluminium. Quelques gouttes d'eau oxygénée font passer le fer à l'état ferrique. On a filtré et calciné pour obtenir la somme des oxydes de fer et d'aluminium, sans séparer les 2 métaux.

Le tableau 14 et le schéma suivant résument les résultats obtenus et le mode opératoire suivi.

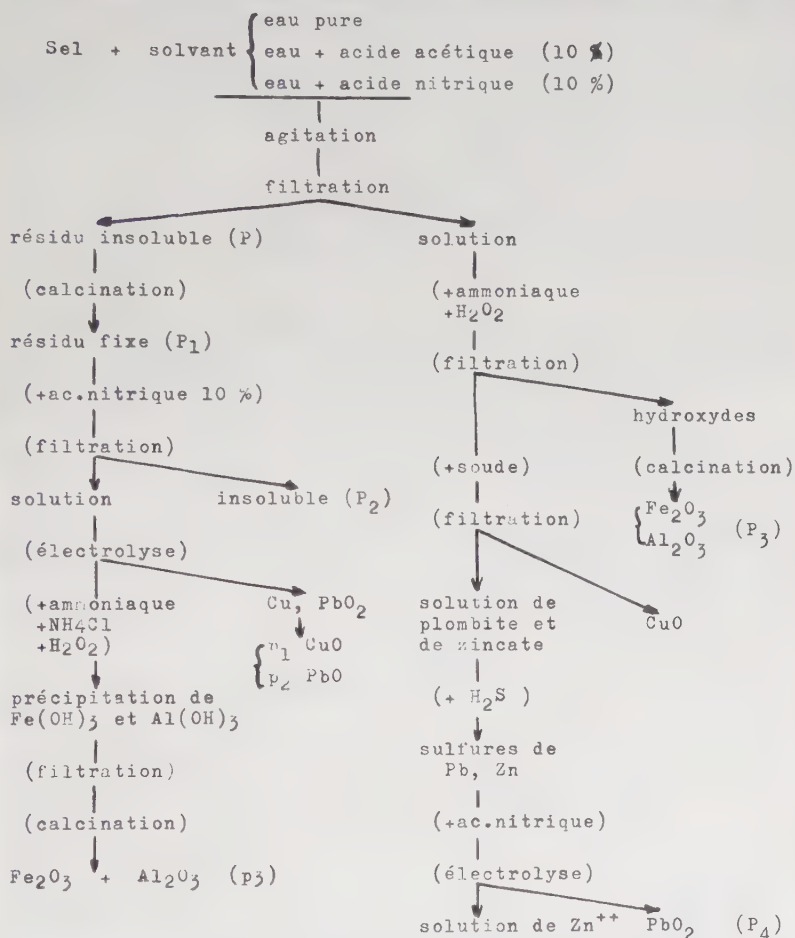
Tableau 14

Solvant	a- eau pure		b-ac.acét.1,6N		c-ac.nitr. 1 N	
Insoluble P	0,1556	0,1614	0,1266	0,1312	0,0999	0,0934
Résidu fixe P ₁	0,1180	0,1177	0,0799	0,0946	0,0687	0,0639
Mat.combustibles	0,0376	0,0437	0,0467	0,0366	0,0312	0,0295
Insoluble P ₂	0,0749	0,0768	0,0575	0,0606	0,0637	0,0609
p ₁ CuO	0,0129	0,0134	0	0	0	0
p ₂ PbO	traces	traces	0	0	0	0
p ₃ Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,0115	0,0107	0,0150	0,0210	0,0029	0,0020
P ₂ + p ₁ + p ₂ + p ₃	0,0993	0,1009	0,0725	0,0816	0,0666	0,0629
P ₁ -(P ₂ +p ₁ +p ₂ +p ₃)	0,0187	0,0168	0,0074	0,0130	0,0021	0,0010

III.- Analyse de la solution.- Étant donné le mode de purification qui a été finalement adopté (voir ci-dessous), on a choisi l'acide acétique 1,6 N comme solvant pour faire l'étude des solutions.

Les deux solutions étudiées sont d'ailleurs celles auxquelles correspondent les résultats des 2 colonnes centrales du tableau 14. Ces solutions sont respectivement traitées d'abord par l'ammoniaque en excès, additionnée d'un peu d'eau oxygénée. On précipite ainsi l'hydroxyde ferrique et l'hydroxyde d'aluminium, qu'on peut recueillir sur filtre. Ces 2 hydroxydes adsorbent une quantité importante d'ions cupriamminés. On redissout sur filtre par l'acide chlorhydrique concentré et précipite à nouveau par l'ammoniaque. Les hydroxydes recueillis sur filtres sans cendres sont séchés et calcinés. On n'a pas séparé fer et aluminium. On voit qu'une partie du fer total reste dans l'insoluble et qu'une partie est solubilisée par l'acide acétique 1,6N.

Schéma de l'analyse de l'acétate de cuivre commercial



En présence d'un gros excès d'acétate d'ammonium, le plomb ne précipite pas sous forme d'hydroxyde par action de l'ammoniacale (109). Par ailleurs, on est gêné pour séparer le plomb par la quantité importante de cuivre (près de 16 g) mélangée à une très petite quantité de plomb. On a donc pensé à se débarrasser d'abord du cuivre en décomposant le complexe amminé. Pour cela, on chauffe au bain-marie la solution ammoniacale, privée de fer et d'aluminium, et additionnée d'un gros excès de soude. On obtient alors un résidu insoluble noir de CuO. Le plomb et le zinc éventuellement présents passent en solution sous forme de plombite et de zincate, avec un peu de cuivre, ce qui donne à la solution une teinte bleue légère.

L'oxyde de cuivre est séparé par filtration et soigneusement la-

vé à la soude diluée pour entraîner tout le plomb et le zinc. Le filtrat et les eaux de lavage sont réunis et traités par un peu d'hydrogène sulfuré, ce qui précipite sous forme de sulfures le cuivre, le plomb et le zinc. Le précipité est séparé sur verre fritté, et décomposé sur le filtre même par l'acide nitrique. La solution des ions Pb^{++} et Zn^{++} est additionnée de sulfate de cuivre (5 g), d'acide sulfurique ($> cm^3$) et d'acide nitrique (1 cm^3). Elle est diluée à 250 cm^3 et électrolysée. Le plomb se dépose à l'anode sous forme de bioxyde.

La solution, débarrassée du cuivre par électrolyse, est traitée par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium pour rechercher le zinc.

Le tableau 15 donne les résultats obtenus.

Tableau 15

$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	P_3	0,0244	0,0137
passés en solution }			
PbO_2	P_4	traces	traces
Zn		non décelé	non décelé

Note: Dans le lot de 5 kg examiné, on n'a trouvé que des traces de plomb, mais dans un sel utilisé auparavant, et qu'on avait en petite quantité seulement, on avait trouvé 0,04 % de plomb (environ 45 mg de bioxyde pour 50 g de sel). C'est ce qui a motivé l'analyse du lot de 5 kg destiné aux expériences ultérieures. L'expérience a montré que ce sel était moins impur que le précédent.

Bien entendu, le cuivre a été également déterminé sur des prises d'essai de l'ordre d'un gramme. On n'a pas dosé les ions acétiques sur le produit commercial.

En résumé, l'acétate commercial utilisé contenait, avant purification, les produits suivants:

Tableau 16

Cuivre	environ 31,5 %
Insoluble dans l'ac. acétique, calciné }	0,115 à 0,120 %
Silice, silicates, etc... $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,03 à 0,04 %
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ solubles dans l'acide acétique 1,6 N	0,027 à 0,048 %
Plomb soluble	traces

IV.- Remarques.— Les tableaux 14 et 15 permettent de faire quelques remarques au sujet des impuretés de l'acétate de cuivre examiné.

a)- la dissolution dans l'eau pure donne le résidu le plus abondant, et celui-ci contient des sels basiques insolubles de cuivre. Ces sels basiques proviennent soit d'un peu d'ammoniaque résiduelle de fabrication (procédé Serciron), soit de traces d'ammoniac dans l'atmosphère, soit d'une hydrolyse partielle du produit humide, avec départ d'acide acétique. On retrouve d'ailleurs un peu de cuivre dans les insolubles calcinés. Les solutions acides ne laissent évidemment pas de cuivre dans les insolubles.

b)- dans les essais (b), on trouve, comme on l'a déjà fait remarquer, plus d'oxydes de fer et d'aluminium dans l'insoluble que dans les essais (a). Cela vient non de l'action de l'acide acétique, mais très probablement de l'attaque plus complète du résidu fixe par la fusion au bisulfate de potass. um.

c)- l'essai (b2) donne plus d'oxydes de fer et d'aluminium dans

l'insoluble que l'essai b_1 . C'est l'inverse pour ces mêmes oxydes dans les solutions correspondantes (valeurs de P_3 : tableau 15). Or, l'essai b_2 a été laissé plus longtemps que l'autre à l'ébullition, ce qui a sans doute provoqué une hydrolyse plus marquée des sels ferriques présents dans le produit de départ.

d)- pour les essais (b), la somme ($P_2 + p_3 + P_3$) (tableaux 15 et 16) (96,9 et 95,3 mg, respectivement) est à peu près la même, ce qui correspond à la même quantité totale d'impuretés, dont la répartition a été modifiée par le traitement un peu différent.

e)- l'analyse des insolubles ne donne pas, pour la somme des produits retrouvés (CuO , PbO , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) la valeur P_1 obtenue après calcination. La différence est d'autant plus faible que le solvant utilisé a une acidité plus grande. On peut penser, sans grand risque d'erreur, que la différence observée correspond à des dérivés du calcium, carbonate ou sulfate. On n'a pas fait la recherche systématique de ce métal.

En conclusion, on peut dire que le produit commercial utilisé était assez pur, mais si les impuretés insolubles ne sont pas très gênantes, il ne semble pas en être de même de celles qui sont solubles, au moins partiellement, comme l'hydroxyde ferrique (et l'hydroxyde d'aluminium), et peut-être même le calcium.

B.- Purification de l'acétate de cuivre commercial.

Avant de connaître la solubilité de l'acétate de cuivre dans l'eau, grandeur pour laquelle les données sont rares et imprécises, on avait pensé dissoudre ce sel à chaud, filtrer la solution chaude et faire cristalliser par refroidissement. Un premier écueil a été l'hydrolyse, importante à chaud, de l'acétate de cuivre, avec précipitation de sels basiques instables, donnant finalement l'hydroxyde, puis l'oxyde brun noir CuO .

On a donc opéré avec une solution à 10 % d'acide acétique. La filtration à chaud a été impossible par suite de la formation de très fins cristaux d'acétate dans les pores et à la surface du filtre, ces cristaux arrêtaient complètement le liquide. Un essai semblable avec un entonnoir en verre fritté n°3 n'a pas donné de meilleurs résultats, même en s'aidant du vide. Le verre fritté était aussi obturé.

On a alors opéré par extraction au Soxhlet. L'appareil est entièrement en verre, muni de rodages interchangeables. Le réservoir pour la solution est une fiole cylindro-conique d'un litre. La cartouche est obtenue en soudant une plaque de verre fritté n°3 à un cylindre de pyrex. Le solvant est de l'acide acétique 1,6 N, soit 10 % en volume. Le chauffage se fait sur un réchaud électrique.

Le liquide qui distille contient assez d'acide pour éviter l'hydrolyse du sel dans la cartouche où la température est assez élevée. Mais une partie du fer passe en solution. Le liquide se concentre en acétate de cuivre, et devient même sursaturé. A un moment, la sursaturation cesse brusquement avec formation de petits cristaux. On laisse alors refroidir et on recueille environ 25 g d'acétate monohydraté qu'on essore sur verre fritté et laisse sécher à l'air.

Les pores de la plaque poreuse de la cartouche se bouchent assez vite et on doit faire des nettoyages fréquents, en s'aidant de la trompe à eau, ou avec le mélange sulfochromique.

La solution se charge de plus en plus en fer et verdit. L'acétate ferrique s'hydrolyse à l'ébullition, donnant une mousse rougeâtre au-dessus de la solution bleu vert, mousse qui sèche en partie et adhère fortement aux parois. A froid, l'hydrolyse rétrograde fortement et il ne semble pas qu'il reste de fer dans le sel cristallisé bien essoré, même après une seule cristallisation. Après séparation des cristaux, le liquide est remis à bouillir, sans sel impur dans la cartouche, et on filtre à chaud pour séparer l'hydroxyde ferrique qui provient d'une nouvelle hydrolyse. De toutes façons, on fait une deuxième

me cristallisation dans les mêmes conditions avec un liquide ⁿneuf. Ainsi, on n'a jamais trouvé de fer ni de plomb dans les cristaux obtenus au cours de la deuxième cristallisation.

L'extraction au soxhlet, qui semble devoir être réservée à des corps très peu solubles, est le procédé de choix pour la purification de l'acétate de cuivre, malgré la solubilité assez forte de ce sel. C'est également cette même méthode qui a servi à la cristallisation du propionate monohydraté. Elle donne en effet des cristaux assez petits et assez réguliers dans une même préparation.

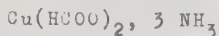
Chapitre V

Préparation des ammines

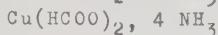
L'action de l'ammoniac, ainsi que de sa solution, sur certains sels de cuivre que nous avons étudiés a déjà été signalée par divers auteurs. Nous avons réalisé des expériences nouvelles, différentes de celles de nos prédécesseurs, pour compléter la série des ammines de cuivre, et pour étudier le comportement à la chaleur des sels déjà connus.

A.- Formiates de cupriammine anhydres.

Le traité de BEILSTEIN (110), dont le 2ème supplément va, au point de vue bibliographique, jusqu'en 1929, ne signale pour le formiate de cuivre que deux ammines



GRÖSSMANN et JÄGER (111)



EPHRAÏM et BOLLE (112)

alors que l'acétate donne une diammine: HORN (76), FOERSTER (113), RICHARD et OENSLAGER (114), EPHRAÏM (115), LEY (116); et une tétrammine: HORN (76), EPHRAÏM (115), EPHRAÏM et BOLLE (117).

EPHRAÏM et BOLLE (112) signalent que la tétrammine libre de l'ammoniac, mais sans préciser la nature de la phase solide qui prend naissance. Cette question méritait d'être reprise.

(Nous laisserons de côté la triammine, préparée dans la solution aqueuse à 25 % d'ammoniac, pour nous occuper uniquement des réactions du gaz ammoniac, ou de sa solution dans l'alcool éthylique.)

I.- Action de l'ammoniac gazeux.

a)- dans l'appareil de la figure 4, on place du formiate de cuivre anhydre en poudre fine, obtenu par action de l'acide formique sur de la malachite. On relie le tube d'une part à un manomètre et à une trompe à eau, d'autre part à une bouteille de gaz ammoniac comprimé. On fait le vide, puis on fait passer l'ammoniac peu à peu, sous pression réduite. Le gaz est fixé par le solide avec un fort échauffement. Si le gaz arrive trop vite, le produit se liquéfie, se boursouffle, et conduit à une réduction partielle sous forme de sel cuivreux, voire même de cuivre métallique.

Si on modère l'arrivée du gaz, de façon à éviter tout échauffement, on réalise la fixation progressive d'ammoniac: le produit passe du bleu clair au bleu indigo, puis au violet, tout en restant pulvérulent. On aboutit à la tétrammine, comme le disent EPHRAÏM et BOLLE:

Cu % tr.: 28,53

calc.: 28,66

La tétrammine violette, abandonnée une nuit à l'air libre, perd de l'ammoniac, et devient bleu indigo: on a alors la diammine, qui se conserve longtemps sous cet état: elle ne possède aucune odeur d'ammoniac. Une analyse effectuée plusieurs mois après la préparation a donné les résultats suivants:

trouvé	Cu % 33,76	C % 12,99	H % 4,39	N % 14,64
calculé	33,86	12,80	4,29	14,93

b)- si l'on remplace le formiate anhydre par le dihydrate, l'admission massive de gaz ammoniac produit une réaction brutale: dissolution du gaz dans l'eau de cristallisation, formation de sel basique ou d'une solution de complexe cupriamminé et production de dérivés cuivreux ou de cuivre métallique.

En contrôlant rigoureusement le passage de l'ammoniac, qui doit être très lent, on obtient le remplacement des deux molécules d'eau du dihydrate par deux molécules d'ammoniac, et la réaction peut s'écrire sous la forme:



Ce procédé a déjà été utilisé par M. LEMARCHANDS et A. GONARD (a), pour préparer l'hexammine du nitrate de nickel à partir de l'hydrate.

Le sel obtenu peut ensuite conduire à la tétrammine par passage d'ammoniac pendant un temps suffisant. La tétrammine redonne la diammine par exposition à l'air.

II.- Action de l'ammoniac en solution alcoolique.- Le procédé de HORN (76), qui est le meilleur procédé de préparation de la diammine de l'acétate de cuivre, a été également appliqué avec succès à la préparation du formiate correspondant.

On fait une solution ammoniacale dans l'alcool à 95°, on y dissout du formiate anhydre, on laisse reposer 2 ou 3 jours en flacon bouché, on filtre sur verre fritté et abandonne à l'air. La solution verd un peu d'alcool et beaucoup d'ammoniac. C'est ce dernier corps qui maintient en solution l'amine. Son départ produit une précipitation partielle d'un sel bleu cristallisé, qu'on sépare par filtration. On a alors une solution très colorée, visqueuse. Le lavage sur filtre des cristaux avec de l'alcool absolu dilue la solution précédente, dont la teneur en ammoniac devenue insuffisante permet de précipiter une nouvelle quantité de cristaux (fig. 28, pl. IV). C'est l'obtention d'un produit cristallisé qui constitue le principal avantage de cette méthode. Une analyse effectuée plusieurs mois après la préparation a donné les résultats suivants:

trouvé	Cu %	33,76	C %	12,88	H %	4,46	N %	14,87
calculé		33,86		12,80		4,29		14,93

B.- Acétate de cupridiammine.

L'acétate anhydre de cuivre, placé dans le tube de la figure 4, donne par passage d'ammoniac gazeux la diammine et même la tétrammine, instable. La méthode de HORN (76) donne de même la diammine, que l'on obtient alors cristallisée. C'est cette méthode qui a été appliquée plusieurs fois avec succès pour la préparation de la diammine, qui est stable à la température ordinaire: elle ne présente aucune odeur d'ammoniac.

La concentration des solutions contenant de l'ammoniac, obtenues comme résidu de la préparation de l'acétate basique (2,1,5), donne un dépôt de sel analogue à la diammine, du moins quant à la couleur. Lavé à l'alcool et abandonné à l'air, ce sel paraît peu stable, se transformant assez rapidement en acétate de cuivre vert. Ce produit n'a pas été étudié plus longuement.

L'acétate de cupridiammine étant bien connu, il n'a pas été nécessaire de faire sur lui des analyses complètes. Seules des analyses de vérification (dosage du cuivre) ont été faites et ont chaque fois montré que le produit utilisé correspondait bien à la formule



C.- Propionate de cupriammine.

Le traité de BEILSTEIN (110) ne signale aucune ammine du propionate de cuivre. Diverses expériences ont été faites.

On a d'abord essayé l'action directe du gaz ammoniac sur le propionate anhydre dans l'appareil de la figure 4. La réaction se fait avec un assez fort dégagement de chaleur et donne un produit pulvérulent violet, dans lequel le dosage du cuivre et de l'ammoniac don-

- Ce travail n'a fait l'objet d'aucune publication, mais a été présenté par A. GONARD en vue de l'obtention du Diplôme d'Etudes Supérieures, à la Faculté des Sciences de Lyon (janvier 1936).

ne les résultats suivants:

trouvé	Cu %	25,15	N %	13,99	N/Cu	0,5562
calculé		26,07		11,49		0,4409 pour la diammine

Le corps obtenu comporte un léger excès d'azote (donc sans doute d'ammoniac) par rapport à la formule de la diammine, et, corrélativement, un léger défaut de cuivre. Il présente une odeur ammoniacale nette, et paraît stable, à condition d'être maintenu à l'abri de l'air ambiant, par exemple dans un pèse-filtre bouché.

Un autre essai effectué avec le propionate monohydraté, sel (1,0,1), a donné un résultat analogue:

trouvé	Cu %	24,91	N %	12,58	N/Cu	0,5050
calculé		26,07		11,49		0,4409 pour la diammine

On trouvera au chapitre XIII les courbes thermogravimétriques relatives à ces deux sels (fig.69).

Ces corps ne sont pas stables à l'air: ils se transforment en une poudre bleue, difficilement mouillable, alors que la poudre violette initiale l'était facilement. Les corps ainsi obtenus seront étudiés au chapitre VI, § D.

On a également appliqué la méthode de HORN (76) au propionate an-hydre, en présence d'alcool absolu. On laisse évaporer à l'air la solution ammoniacale violet bleu obtenue. Elle donne en surface des écailles violet mauve, octueuses, ayant l'aspect (à la couleur près) de l'acide borique en paillettes. Ces écailles se décomposent dès qu'elles sont mises au contact de l'air, après avoir été lavées à l'alcool. Elles perdent certainement de l'ammoniac, et sans doute autre chose encore. Dans un pèse-filtre fermé, elles semblent plus stables.

Une préparation spéciale en a été faite en vue d'effectuer aussi rapidement que possible l'analyse pour le cuivre et pour l'azote.

Pour éviter d'avoir à attendre l'évaporation de l'alcool de lavage imprégnant les écailles, celui-ci a été remplacé par un mélange en proportions équivalentes d'alcool et d'éther, puis on a rincé à l'éther seul. Après évaporation de ce dernier, on a

trouvé	Cu %	21,84	N %	10,05	N/Cu	0,4592
calculé		26,07		11,49		0,4409 pour la diammine

Ce n'est donc pas la diammine elle-même qu'on a ainsi obtenue, mais très probablement un sel comportant 2 atomes d'azote pour 1 atome de cuivre (type diammine), avec quelque chose en plus. La masse molaire calculée pour un atome-gramme de cuivre est

$$M' = (63,54 \times 100) / 21,84 = 290,93$$

alors que la masse molaire de la diammine est

$$M = 243,73 \quad \text{pour la formule } C_6H_{16}O_4N_2Cu$$

La différence est de 47,20. Or on a

$$C_2H_5OH = 46,065 \quad \text{alcool éthylique}$$

On peut donc admettre que les écailles violettes sont constituées par un "alcoolate de diammine"



pour lequel on a

calculé	Cu %	21,92	N %	9,66	N/Cu	0,4409
---------	------	-------	-----	------	------	--------

$$M = 269,795 \quad \text{pour la formule } C_8H_{22}O_5N_2Cu$$

On se reportera au chapitre XIII pour la courbe thermogravimétrique de ce composé (fig.71).

Ce corps n'est pas stable à l'air et donne une poudre bleue, qui sera étudiée au chapitre VI, § D.

En résumé, il est facile, par synthèse directe, d'obtenir des dérivés aminés des sels de cuivre des acides formique, acétique et propionique. Avec les deux premiers acides, on fixe facilement quatre molécules d'ammoniac et le sel obtenu, laissé à l'air, se transforme en diammine, stable, ne présentant aucune odeur ammoniacale à la température ordinaire.

Le propionate de cuivre peut fixer plus de deux molécules d'ammoniac (sans qu'on puisse affirmer la possibilité d'atteindre la tétrammine). Le sel obtenu perd de l'ammoniac et doit vraisemblablement conduire à la diammine, mais si l'on opère à l'air ambiant, toujours humide, on transforme le propionate aminé en un autre produit de couleur bleue.

La méthode de HORN (76) (dissolution du sel de cuivre anhydre dans l'alcool absolu chargé d'ammoniac) convient parfaitement pour l'obtention du formiate et de l'acétate de cupridiammine. On obtient également ces sels avec une solution ammoniacale dans l'alcool à 95°. Avec le propionate anhydre et l'alcool absolu ammoniacal, on obtient un alcoolate de propionate de cupridiammine, et il est difficile d'en enlever l'alcool seulement.

Chapitre VI

Préparations et réactions particulières.

On a vu dans le chapitre II que l'on pouvait préparer le formiate d'hydraté par l'action de l'alcool éthylique à 95° sur une solution concentrée de formiate neutre de cuivre. Au cours de cette préparation, on a obtenu divers précipités. On a opéré de même avec l'alcool méthylique et avec l'acétone. De plus, on a essayé de déshydrater par l'acétone les formiates (1,0,2) et (1,0,4). Ce sont les résultats de ces divers essais que l'on va rapporter maintenant, ainsi que d'autres faits observés au cours de la préparation du propionate de cupriamine.

A.- Action de l'alcool éthylique.

I.- Produit verdâtre visqueux.- Lorsqu'on mélange une solution concentrée, neutre ou légèrement acide, de formiate de cuivre avec de l'alcool à 95°, on obtient du formiate (1,0,2), mais auparavant il se forme une suspension vert jaunâtre, pâteuse. Il y a aussi très souvent une suspension verdâtre, très fine. Parfois, le lavage à l'alcool à 95° du sel (1,0,2) ou même du sel anhydre (1,0,0) sur le verre fritté sur lequel on les a séparés, donne un liquide louche d'où il est pratiquement impossible d'éliminer le solide. Il semble que ce soit toujours le même corps qui, lorsqu'il se trouve en quantité importante, s'agglomère sous forme de pâte visqueuse, adhérant aux parois du bécber dans lequel s'est faite la précipitation par l'alcool.

La pâte verdâtre, récupérée sur un agitateur, peut être pressée entre les doigts: elle laisse alors échapper beaucoup d'alcool et devient plus foncée; elle se laisse étirer. Mise sous forme de bâtonnet, elle devient dure en quelques minutes et présente alors une cassure vitreuse brillante, mais si on la laisse au repos un jour ou deux, elle ne présente plus qu'une cassure terne.

Le solide pulvérisé fournit une poudre vert clair qui, soumise à l'analyse donne les résultats suivants:

Cu%	C %	H%	C/Cu	
37,24	11,96	2,97	0,3216	
37,34	11,51	2,75	0,3082	moyenne: 0,3149
36,61	11,53	2,69	0,3149	

Ce produit n'est pas entièrement soluble dans l'eau, mais il est décomposé par ce liquide avec formation d'une solution bleu clair de sel de cuivre et d'un précipité vert jaunâtre de formiate basique. Il ne s'agit donc pas d'un sel neutre, mais très probablement d'un sel basique, ou du moins d'un sel avec excès de base par rapport à l'acide qui y est contenu.

La valeur maxima du rapport C/Cu est obtenue pour un formiate neutre du type (1,0) et elle est de 0,3780 alors que pour un sel basique du type (2,1), elle serait de 0,2520.

Or, la valeur moyenne obtenue ici est de 0,3149: elle correspond à 5 atomes de carbone pour 3 atomes de cuivre. On trouve en effet exactement $5C/3Cu = 60,05/190,62 = 0,3150$. On se trouve donc très vraisemblablement en présence, non d'un corps pur, mais d'un mélange avec de l'alcool fixé (combiné ou adsorbé) sur la partie saline. Ceci est d'autant plus vraisemblable que le produit s'altère spontanément à l'air en devenant bleu. La poudre bleue obtenue au bout de plusieurs mois a été soumise à l'analyse et a donné les résultats suivants:

trouvé Cu % 38,42 C % 11,71 H % 2,64 C/Cu 0,3100

Son étude n'a pas été poussée plus loin.

II.- Produit pulvérulent bleu pâle.- Le produit visqueux précédent, lorsqu'il est mal essoré, présente après repos de 12 à 24 heures à l'air, une cassure bleu pastel et la poudre obtenue par écrasement présente également cette teinte. Cette transformation est certainement due à la présence d'alcool resté dans le produit initial.

La poudre bleu pastel, mise au contact d'alcool à 95°, prend une teinte plus vive et plus foncée, mais ne semble pas se modifier davantage. Essorée sur verre fritté, elle est traitée rapidement par un peu d'eau, puis encore par de l'alcool et finalement séchée. Elle est analysée comme d'habitude, ce qui donne les résultats suivants:

trouvé Cu % 42,66 C % 11,25 H % 2,50 C/Cu 0,2537

Le rapport C/Cu s'est fortement rapproché de la valeur 0,2520 qui correspond à un sel (2,1) (exempt d'alcool, mais pouvant éventuellement contenir de l'eau). La poudre bleue est décomposée par l'eau en donnant une solution de sel de cuivre et un précipité vert jaunâtre de sel basique.

Ce produit nous a paru également être un mélange et son étude n'a pas été poussée plus loin.

III.- Produit cristallisé bleu vif.- Le produit le plus intéressant est celui obtenu en laissant digérer dans l'alcool, en présence de sel (1,0,2), ou après enlèvement de celui-ci, la pâte verdâtre obtenue lors de la précipitation par l'alcool.

Lors des premières expériences, on a remarqué un sel bleu foncé, mélangé au formiate bleu clair (1,0,2). On ne lui a pas prêté attention, le considérant alors comme le formiate (1,0,0) dont il a la couleur. On a pensé que sa formation était due à une concentration trop élevée de l'alcool à la fin de la précipitation, ou à l'emploi de solutions trop concentrées en formiate de cuivre, et on a cherché à éviter sa formation.

On a même obtenu ce sel bleu vif sous forme de croûte adhérent aux parois du bûcher d'où on avait enlevé le sel (1,0,2). Il semblait peu probable de voir du formiate neutre anhydre précipiter après le formiate hydraté (1,0,2). Ce même produit est encore apparu dans les fioles à vide, semblant provenir de la transformation de la suspension verdâtre légère que donne habituellement le lavage sur verre fritté des sels (1,0,0) et (1,0,2).

Mis au contact de l'eau, ce sel s'est révélé insoluble et décomposable, avec formation d'une solution bleue et d'un résidu insoluble, vert jaunâtre. Ce n'était donc pas le formiate anhydre et on a alors mis au point un procédé de préparation.

On surveille la formation de la masse pâteuse, au cours de l'addition de la solution de formiate à l'alcool et lorsque celle-ci est bien agglomérée, on transvase la majeure partie (9/10èmes et plus, si possible), rapidement, de la solution trouble dans un bûcher, où on laisse se produire la précipitation du sel (1,0,2). On sépare ce sel et on remet la solution en contact avec la pâte verdâtre, qui se transforme alors, au bout d'un temps plus ou moins long, en cristaux bleu vif.

Il ne semble ni possible ni indispensable de séparer complètement le sel bleu vif et les cristaux de sel (1,0,2) restant. On essore le tout sur verre fritté et on dissout sur le filtre le sel (1,0,2) au moyen d'alcool à 50°. Dans ces conditions, les cristaux bleu vif restent inaltérés. On les lave encore à l'alcool à 95° et on laisse sécher.

Il est toutefois préférable d'avoir aussi peu que possible de sel (1,0,2) à éliminer. On arrive par tâtonnements, en ne mettant pas trop de solution de formiate, à n'obtenir que très peu de dihydrate. Par exemple, dans 800 cm³ d'alcool, l'addition de 50 cm³ seulement de solution de formiate neutre saturée à 60° donne un précipité léger qui ne s'agglomère pas en pâte, mais qui se transforme en 24 heures en sel bleu vif, surtout si l'on fait la réaction dans un récipient dont les parois ont conservé quelques cristaux d'une préparation antérieure.

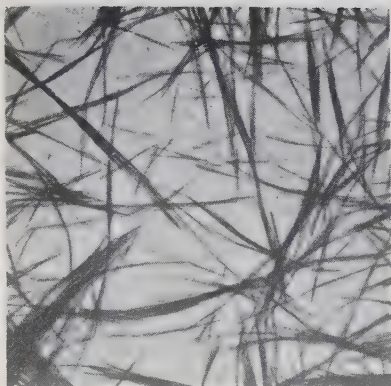


Figure 1.- Hydroxyde
de cuivre fin

Figure 2.- Hydroxyde
de cuivre plus gros

Grandissement $g = 12000$



Figure 3.- Diagramme électronique de l'hydroxyde de cuivre fin

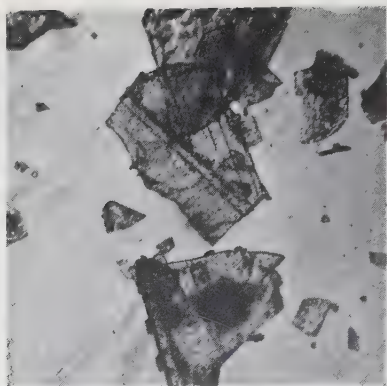


Fig. 5.- Formiate neutre (1,0,2) ($g=50$)

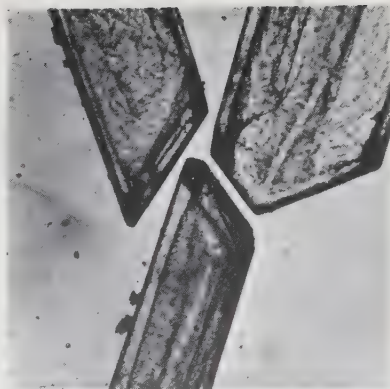


Fig. 6.- Formiate neutre (1,0,2) ($g=50$)

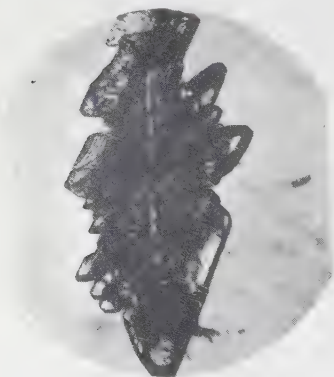


Fig. 7.- Formiate neutre (1,0,2) ($g=50$)



Fig. 8.- Formiate basique (1,3,0) ($g=250$)

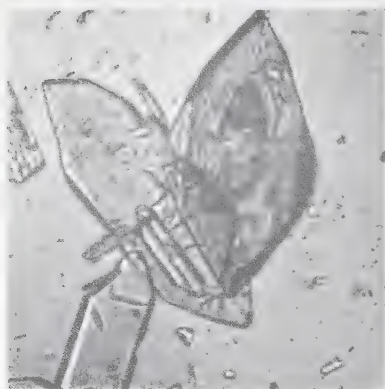


Fig. 9.- Formiate basique (1,2,0) ($g=50$)

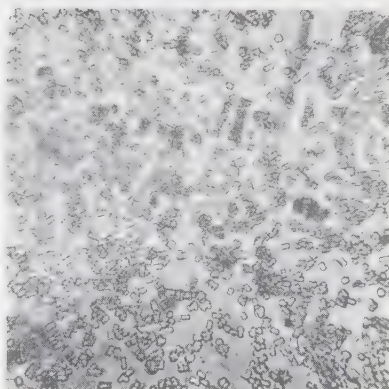


Fig. 10.- Formiate basique (2,1,2) ($g=50$)

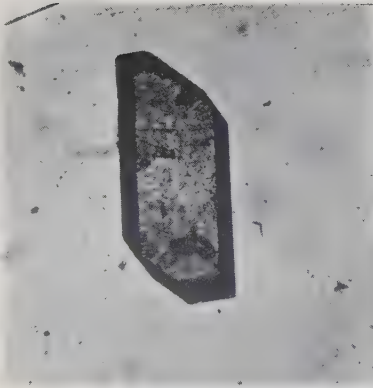


Fig.11.- Formiate ba-
sique (2,1,2) ($g=50$)

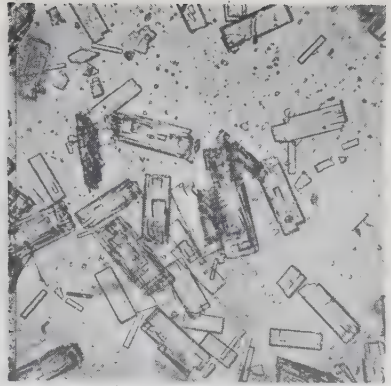


Fig.12.- Formiate ba-
sique (1,1,0) ($g=50$)



Fig.14.- Acétate ba-
sique (2,1,5) ($g=250$)

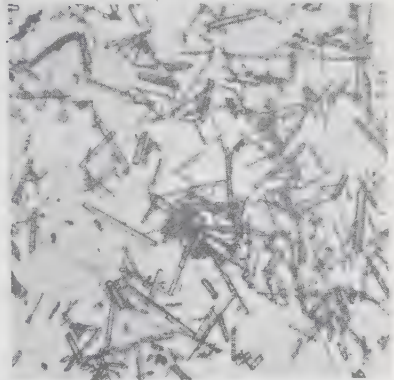


Fig.15.- Acétate ba-
sique (2,1,5) ($g=50$)



Fig.16.- Acétate ba-
sique (1,1,5) ($g=50$)

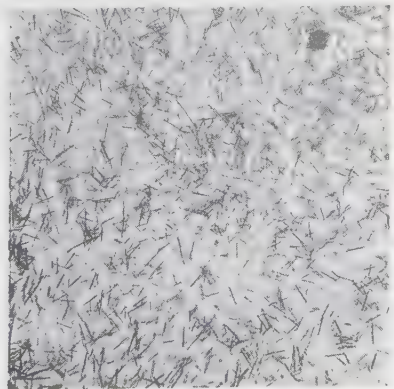


Fig.18.- Acétate ba-
sique (1,2,0) ($g=50$)



Fig.13.- Acétate
(2,1,3)



Fig.17.- Cuve en plexiglas
avec acétate (1,15)

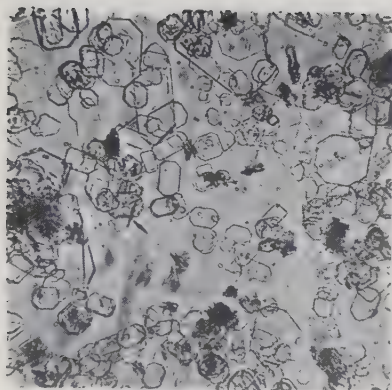


Fig.19.- Acétate basique (1,3,2) ($g=250$)

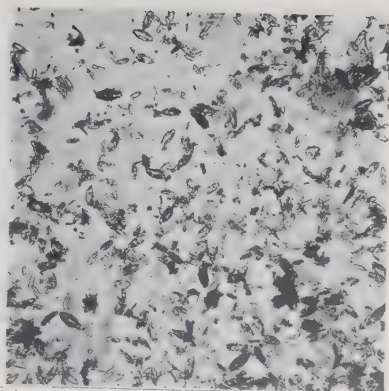


Fig.20.- Acétate (1,3,2)
"gris vert sale"

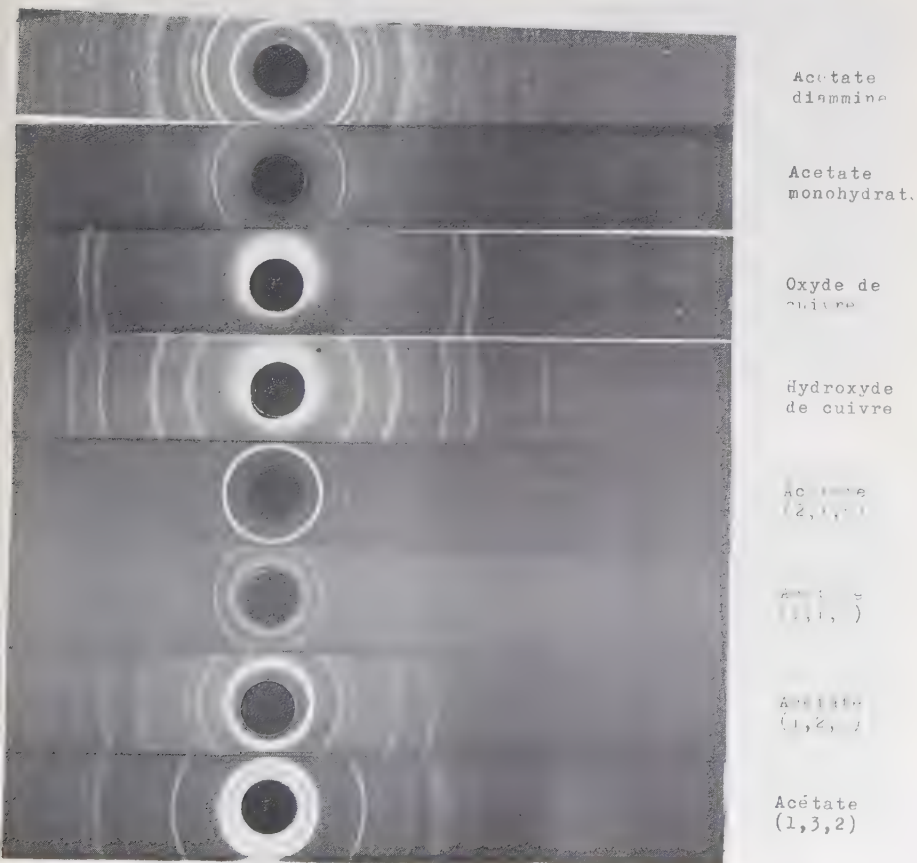


Fig.21.- Diagrammes Debye-Scherrer



Fig.22.- Propionate
(1,1,5) ($g=50$)



Fig.23.- Propionate
(2,1,3) ($g=50$)

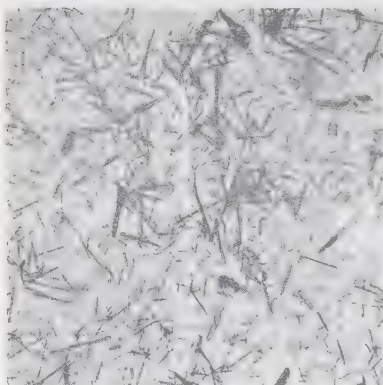


Fig.24.- Propionate
(1,2,0) ($g=50$)

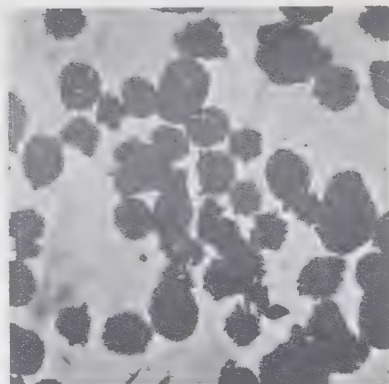


Fig.25.- Propionate
(2,5,8) "coques" ($g=50$)



Fig.26.- Propionate
(2,5,8) ($g=50$)

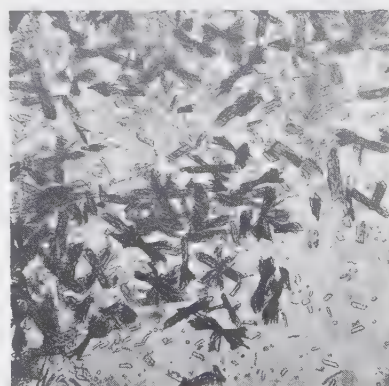


Fig.27.- Propionate
(2,5,8) ($g=50$)



Fig.28.- Formiate
diammine (g=50)

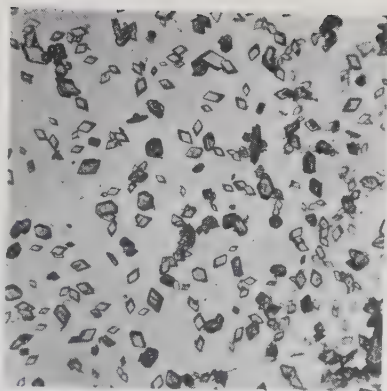


Fig.29.- Formiate (2,1,2)
préparé dans l'alcool



Fig.30.- Formiate (2,1,2)
préparé dans l'alcool



Fig.31.- Formiate (1,3,0)
Cristaux en gradins



Fig.56.- Action de l'hydroxyde
de cuivre sur l'acétate neutre
en solution
Tubes 1 à 12, en haut
Tubes 13 à 24 en bas

L'analyse donne alors les résultats suivants:

trouvé Cu%	42,99	C%	11,30	H%	2,43	C/Cu	0,2640
calculé	43,25		10,90		2,28		0,2520 (sel 2,1,2)

(Les valeurs calculées sont celles qui correspondent au formiate basique (2,1,2) vu précédemment.)

L'aspect des cristaux (fig.29, pl.IV) rappelle tout à fait celui des cristaux de formiate (2,1,2) obtenu précédemment par hydrolyse à 60° (voir fig.10, pl.I). On a même pu préparer des cristaux plus gros (fig. 30, pl.IV), qu'on comparera avec celui de la figure 11, pl.II.

Il n'est pas nécessaire de passer par l'intermédiaire d'une solution de formiate de cuivre. On peut simplement laisser macérer dans de l'alcool à 95°, pendant plusieurs semaines, du formiate neutre dihydraté pour obtenir le sel bleu vif, qui est le sel basique (2,1,2).

Ainsi, à froid, il y a hydrolyse partielle (ou peut-être alcoololyse) du formiate neutre en sel basique. L'incertitude quant au terme exact à employer tient au fait qu'on a un mélange eau-alcool (alcool à 95°) et non un corps pur. La petite quantité de produit obtenu dans ces conditions n'a pas permis de déterminer ce qu'était devenu l'acide formique libéré au cours de cette réaction.

IV.- Formiate de cuivre trihydraté.- KABRAJI (6) pense qu'il n'y a pas de trihydrate de formiate de cuivre (a). Peut-être est-ce impossible en présence d'eau, seulement. Au cours d'une préparation du sel (1,0,2), en présence d'alcool, on a séparé un liquide bleu verdâtre, très clair, en filtrant les cristaux du dihydrate. Au bout de quelques jours, on a obtenu une petite quantité de cristaux bleu verdâtre, donnant à l'analyse les résultats suivants:

trouvé Cu%	30,48	C%	11,60	H%	3,82	C/Cu	0,3805
calculé	30,60		11,57		3,88		0,3780 (sel 1,0,3)

Il est évident qu'on aurait eu le même résultat pour un mélange équimoléculaire des sels (1,0,2) et (1,0,4), mais une telle éventualité est très peu probable. La solution restante n'a pas été analysée et on n'a pas cherché à obtenir à nouveau de tels cristaux.

Nous admettons cependant la possibilité d'existence d'un tel hydrate, précisément à cause de la très faible probabilité de rencontrer un "mélange" réalisé dans les proportions exactes nécessaires, et par suite aussi de l'apparence homogène du sel obtenu.

Ce sel a été également soumis à l'analyse thermogravimétrique (v. chap.XIII) et s'est déshydraté (avant de se décomposer) sans donner lieu à un phénomène particulier (fig.61).

B.- Action de l'alcool méthylique.

L'action de l'alcool méthylique sur le formiate de cuivre est assez différente de celle de l'alcool éthylique. On n'obtient pas au début de produit visqueux ou pulvérulent, mais seulement une solution vert émeraude foncé, assez analogue à une solution aqueuse concentrée de nitrate de nickel. Cette solution laisse déposer au bout de plusieurs heures un précipité fin, vert jaunâtre, dont voici l'analyse:

trouvé Cu%	43,10	C%	13,78	H%	2,51	C/Cu	0,3197
------------	-------	----	-------	----	------	------	--------

Il est nécessaire de préciser que le précipité a été lavé à l'alcool méthylique pur et séché rapidement à l'étuve à 55°C.

Le produit ainsi obtenu est très différent de celui que donne l'alcool éthylique, malgré une similitude du rapport C/Cu. Ici encore ce rapport correspond à 5 C pour 3 Cu, mais alors qu'il serait difficile d'écrire une formule simple d'un formiate basique alcoolaté avec l'alcool éthylique, on trouve au contraire que la formule

(a)-KABRAJI (réf.66,p.62): "Obviously also there is no trihydrate".



donnerait les résultats ci-dessous:

calculé Cu% 43,84 C % 13,81 H % 2,31 C/Cu 0,3150

résultats assez voisins de ceux obtenus expérimentalement.

Les courbes thermogravimétriques du produit pâteux vert obtenu avec l'alcool éthylique et de la poudre bleue qui en résulte, ainsi que du produit vert obtenu avec l'alcool méthylique sont très différentes (fig.71). La première présente un pseudo-palier, fortement incliné, alors que la seconde donne un palier horizontal. S'il n'est guère douteux qu'il y ait dans ces deux cas un mélange, il y a cependant une différence très nette dans le comportement à la chaleur. Quant au troisième corps, il se décompose brutalement sans donner de corps pur intermédiaire, et semble se comporter lui-même comme un corps pur.

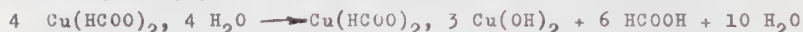
L'étude de tous ces produits n'a pas été poussée plus loin.

C.- Action de l'acétone.

L'acétone est un déshydratant énergique. On a donc essayé d'utiliser ce réactif pour préparer les formiates (1,0,0) et (1,0,2).

I.- Essai de préparation du formiate (1,0,0).- On a essayé de déshydrater au soxhlet (appareil tout en verre: voir chap.IV) des cristaux des formiates (1,0,4) et (1,0,2).

Le premier de ces sels prend bientôt, dans l'acétone chaude, une couleur verdâtre, puis devient partiellement bleu et partiellement vert jaunâtre, lorsque la vitesse de distillation de l'acétone est assez faible. Si au contraire l'acétone bout vivement, on obtient uniquement un sel vert jaunâtre, que l'analyse a révélé être le formiate basique (1,3,0). Il est donc possible d'écrire la réaction

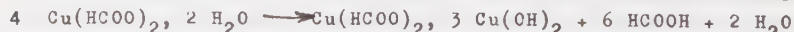


L'hydrolyse qui se produit ici est sans doute une réaction topochimique. Elle est due à la position relative des groupements formiques (HCOO) et des molécules d'eau dans le réseau cristallin du sel (1,0,4). Elle conserve aux cristaux leur forme extérieure, mais elle leur confère une friabilité extrême et elle les rend opaques. Ce ne sont plus en effet des cristaux uniques, ayant $\frac{1}{2}$ à 1 mm de côté pour le sel initial, mais des agglomérats de très petits cristaux de sel basique (1,3,0). Au cours d'une réaction particulière, on a utilisé de gros cristaux de tétrahydrate (1,5 à 2 cm d'arête), présentant des faces en gradins. Pendant l'hydrolyse, les gradins ont persisté sur les faces extérieures des cristaux qui ont gardé leur forme et leurs dimensions (fig.31, pl.IV).

Lorsque l'ébullition de l'acétone est insuffisamment active, on obtient un produit hétérogène, mélange de sel (1,0,0), bleu, et de sel (1,3,0), vert jaunâtre, mélange qu'on peut faire évoluer dans un sens ou dans l'autre. Il suffit d'ajouter goutte à goutte, par le haut du soxhlet, un peu d'acide formique ou un peu d'eau, pour avoir à volonté le sel anhydre pur ou le sel basique seul.

La même réaction a été constatée à une température plus basse encore (35°C), avec l'éther ordinaire.

Le dihydrate pourrait, en principe, donner une réaction analogue:



En réalité, on obtient plus facilement dans ces conditions le sel neutre anhydre, malgré la température de réaction qui est la même: température d'ébullition de l'acétone, 56°C. La structure cristalline différente a certainement ici un effet chimique marqué.

II.- Essai de préparation du formiate (1,0,2).- L'action des alcools éthylique et méthylique sur les solutions de formiate de cuivre avait été étudiée dans le but de préparer le dihydrate. Un essai semblable a été fait avec l'acétone. Là encore, on a eu transitoirement un fin

précipité verdâtre, qui s'est bientôt transformé en une poudre cristalline bleue, pour laquelle l'analyse a donné les résultats suivants

trouvé Cu%	42,96	C%	10,68	H%	2,33	C/Su	0,2486
	43,45		10,80		2,30		0,2485
calculé	43,25		10,89		2,28		0,2520 (sel 2,1,2)

Les résultats analytiques, ainsi que l'aspect du produit au microscope, conduisent à admettre qu'on a obtenu ici encore le formiate basique (2,1,2), par hydrolyse partielle du sel neutre dans le mélange eau-acétone.

Tous les sels bleu foncé purs ainsi obtenus ont été soumis à l'analyse thermogravimétrique (chap.XIII) et ont donné des courbes identiques à celle obtenue avec le formiate (2,1,2) préparé par hydrolyse en solution à 60°C. Ces courbes n'ont pas été reproduites ici, elles confirment l'identité complète qui existe entre ces divers composés.

D.- "Aquoamine" dérivée du propionate de cuivre.

Lorsqu'on laisse à l'air la poudre violette obtenue en faisant passer du gaz ammoniac sur le propionate anhydre ou sur le sel monohydraté, on obtient en deux jours, à la température ambiante, une poudre bleue, qui ne présente plus d'odeur d'ammoniac, et qui est difficilement mouillable. L'analyse donne alors

trouvé Cu%	26,32	N%	6,83	N/Cu	0,2605
calculé	26,07		11,49		0,4409 pour la diammine 0,2204 pour une monoamine

Le produit initial a donc perdu beaucoup d'ammoniac, mais semble avoir conservé une teneur en cuivre à peu près égale à celle qu'on attendrait pour une diammine. En d'autres termes, la masse molaire semble être restée constante.

L'interprétation proposée est que l'excès d'ammoniac (par rapport à la diammine) s'élimine d'abord, puis, que l'une des molécules d'ammoniac est remplacée, au contact de l'air, toujours humide, par une molécule d'eau, ce qui ne change pratiquement pas la masse molaire, ni les pourcentages de cuivre et de carbone, mais divise à peu près par 2 la teneur en azote, et diminue un peu la teneur en hydrogène.

De même, les écailles violettes (chap.V, p.57), abandonnées à la température ordinaire, à l'air extérieur, donnent également une poudre bleue, difficilement mouillable, ayant des teneurs en cuivre et en azote voisines de celles obtenues ci-dessus.

On a donc fait sur divers produits préparés spécialement des analyses détaillées, dont voici les résultats:

trouvé Cu%	25,99	C%	29,42	H%	6,67	N%	6,73	corps A
	25,52		29,36		6,16		6,68	corps B
	26,41		29,62		6,47		6,72	corps C
calculé	25,96		29,44		6,17		5,72 pour $C_6H_{15}O_5NCu$	

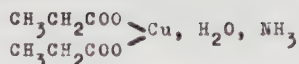
corps A: obtenu par action de NH_3 gazeux sur le monohydrate, le produit résultant étant laissé à l'air jusqu'à disparition d'odeur ammoniacale

corps B: obtenu à partir de propionate anhydre, mis dans l'alcool absolu ammoniacal, les écailles obtenues étant laissées deux jours à l'air

corps C: obtenu à partir du monohydrate, mis dans l'alcool absolu ammoniacal, les écailles étant laissées à l'air et étant devenues bleues

On voit qu'on a toujours un léger excès d'azote, ce qui laisse supposer que la réaction n'est pas entièrement terminée. La formule indiquée pour le calcul des pourcentages des divers éléments cor-

respond au corps



qui serait le propionate de cupri-aquo-mono-ammine.

Il n'est pas possible d'admettre un mélange de deux corps, diammine et dihydrate (qui n'existe d'ailleurs pas), en proportions équimoléculaires, car le produit obtenu est homogène.

Diverses courbes thermogravimétriques relatives à ces corps sont données au chapitre XIII, paragraphe H.

DEUXIEME PARTIE

Propriétés physiques

-o-o-o-o-

Chapitre VII

Systèmes binaires eau-sel de cuivre

Les systèmes binaires eau-sel de cuivre ont été assez peu étudiés jusqu'ici pour les sels dont nous nous occupons dans ce travail. On examinera successivement les courbes d'équilibre glace-solution et les courbes de solubilité proprement dite.

A.- Courbes glace-solution.

On ne peut citer comme travaux antérieurs que ceux de CALAME (118) qui a déterminé cryoscopiquement les points de congélation des solutions de formiate, d'acétate et de propionate de cuivre, en vue de mesurer le degré de dissociation de ces sels en solution.

Les résultats relatifs à l'acétate sont repris par les Tables Critiques Internationales (119), qui donnent les valeurs interpolées ou extrapolées pour des valeurs arrondies des molalités.

Tous ces nombres sont rassemblés avec nos propres mesures dans les tableaux suivants.

I.- Mode opératoire.- La méthode cryoscopique de CALAME n'a pas été utilisée. On a espéré obtenir plus de précision en déterminant non la température de congélation commençante d'une solution de concentration connue, mais la température d'équilibre entre la glace et une solution de sel, ainsi que la composition de cette solution.

On partait de solutions saturées (refroidies à la glacière des divers sels, et de glace pure (glace d'eau distillée). La glace pilée était placée dans un vase de Dewar et on déterminait le zéro d'un thermomètre de Roberteau au 1/100^{ème} de degré. On ne conservait la valeur que si elle se maintenait constante à 0,01° près pendant au moins un quart d'heure.

Ensuite, on versait l'eau en excès et on ajoutait la solution saturée, qui se trouvait initialement à +3 ou +4°C. Il s'ensuivait une légère dilution de la solution, qui était agitée jusqu'à obtention de l'équilibre de température. On s'assurait également de la constance de cette température pendant un temps suffisant, puis on faisait un prélèvement de la solution. Celle-ci n'était pas saturée, il n'y avait pas de cristaux de sel; la glace n'était pas finement pulvérisée: il n'y avait donc aucun risque d'erreur au cours du prélèvement.

La seule précaution à prendre était de n'effectuer la pesée qu'après réchauffement, pour éviter une condensation éventuelle sur la paroi extérieure du pèse-filtre. La détermination électrolytique du cuivre permettait de calculer molalité et concentration de la solution, cette dernière valeur exprimée en grammes de sel anhydre par 100 g de solution, pour correspondre aux valeurs de la solubilité du sel que l'on donnera plus loin.

En ce qui concerne les eutectiques, les problèmes de prélèvement pour analyse ont été un peu plus délicats. Le mélange glace-sel-solution est agité fortement et versé sur un verre fritté préalablement séché et refroidi, et placé sur une fiole à vide sèche. Malgré l'inégalité de température entre le verre fritté et le mélange, on ne risque pas d'erreurs pendant la très courte durée de la filtration.

Les températures des eutectiques ont pu être déterminées avec une grande précision, au moins pour les acétates mono- et pentahydratés, et pour le formiate tétrahydraté. Les eutectiques correspondant ont été obtenus en mélangeant de la neige pure avec les sels pulvérisés. On a pu conserver pendant 48 heures un eutectique E5 (acétate pentahydraté, glace, solution), à une température rigoureusement constan-

te, avec les 3 phases en présence.

Le nombre des valeurs expérimentales ne doit pas faire croire que toutes ont été obtenues à partir d'une solution initiale unique, par dilution progressive. On a réalisé au contraire plusieurs séries de mesures, et les diverses valeurs expérimentales sont venues s'imbriquer les unes dans les autres, pour donner une courbe régulière. On a écarté les valeurs aberrantes, dont la cause était sans doute une erreur expérimentale passée inaperçue.

Voici les résultats de cette étude.

II.- Formiate de cuivre.- Les valeurs expérimentales sont rassemblées dans le tableau 17 et sur la courbe de la figure 32. L'ensemble des points est suffisamment bien aligné pour que l'on puisse calculer les coefficients a et b d'une droite donnant Δt en fonction de la molalité m, soit

$$\Delta t = a + bm \quad (1)$$

On utilise pour ce calcul la méthode des moindres carrés dont on va rappeler brièvement le principe.

A cause du choix du solvant (l'eau), les valeurs de Δt sont numériquement égales aux températures d'équilibre t, exprimées dans l'échelle centésimale; cela va nous permettre une simplification d'écriture. Soit t la valeur expérimentale de la température d'équilibre, correspondant à une valeur m de la molalité; la valeur calculée d'après la formule (1) ci-dessus sera $(a + bm)$, lorsqu'on aura calculé a et b. La différence entre ces deux valeurs est alors

$$t - (a + bm)$$

On calcule a et b de telle sorte que la somme des carrés des différences ainsi obtenues pour chaque valeur de m soit minima, c'est-à-dire que l'on s'arrange pour rendre minima la somme

$$\sum [t - (a + bm)]^2$$

Ceci s'obtient pour les valeurs de a et b qui annulent les dérivées partielles

$$\partial \Sigma / \partial a \quad \text{et} \quad \partial \Sigma / \partial b$$

ce qui nous permet d'écrire les deux équations

$$\begin{aligned} \Sigma t &= \Sigma a + \Sigma bm & \Sigma a &= na, \text{ où } n \text{ est le nombre} \\ \Sigma tm &= \Sigma am + \Sigma bm^2 & & \text{total d'expériences, ici 14.} \end{aligned}$$

a et b, qui seront les racines des équations ci-dessus, sont calculés au moyen des rapports de déterminants ci-dessous:

$$a = \frac{\begin{vmatrix} \Sigma t & \Sigma m \\ \Sigma tm & \Sigma m^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \Sigma m \\ \Sigma m & \Sigma m^2 \end{vmatrix}} \quad b = \frac{\begin{vmatrix} n & \Sigma t \\ \Sigma m & \Sigma tm \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \Sigma m \\ \Sigma m & \Sigma m^2 \end{vmatrix}}$$

On a également indiqué dans le tableau 17 les valeurs de m^2 et de tm , ainsi que les sommes Σ , qui ont servi dans ces calculs.

Les calculs effectués avec les valeurs trouvées pour les diverses sommes Σ conduisent à

$$a = -0,0569$$

$$b = +2,7760$$

On pourra donc écrire

$$\Delta t = -0,057 - 2,776 m$$

Pour $m = 0$ $t = -0,057$ (point A) (fig.32)
 Pour $m = 0,25$ $t = -0,751$ (point B)

On trace sur le diagramme la droite AB et l'on constate qu'elle représente bien les résultats expérimentaux jusqu'à $m = 0,038$, dernière

valeur expérimentale obtenue. Il est certain qu'au-dessous, la courbe réelle doit s'écarter de la droite ainsi obtenue, car elle doit passer par l'origine.

Tableau 17.- Equilibres glace-formiate de cuivre

$\Delta t = t$	m	c	m ²	tm	Remarques
-0,155	0,0386	0,59	0,00149227	-0,0059876	CALAME (118)
-0,230	0,063	0,95	0,003969	-0,01449	
-0,275	0,07839	1,19	0,00614499	-0,0215572	
-0,285	0,08401	1,27	0,00705768	-0,0239428	
-0,345	0,1003	1,51	0,01006009	-0,0346035	CALAME (118)
-0,375	0,1131	1,70	0,01279161	-0,0424125	
-0,417	0,126	1,89	0,015876	-0,052542	
-0,445	0,1378	2,07	0,01898884	-0,0613210	
-0,505	0,1610	2,41	0,02592100	-0,0813050	Eutectique E ₄
-0,515	0,1630	2,44	0,02656900	-0,0839450	
-0,555	0,1814	2,71	0,03290596	-0,1006770	
-0,585	0,1914	2,84	0,03663396	-0,1119690	
-0,595	0,1988	2,96	0,03952144	-0,1182860	CALAME (118)
-0,760	0,252	3,72	0,063504	-0,19152	
-6,042	1,88833	--	0,30143584	-0,9445587	Sommes Σ

III.- Acétate de cuivre.- Les valeurs expérimentales sont rassemblées dans le tableau 18. La figure 33 en est la traduction graphique.

Tableau 18.- Equilibres glace-acétate de cuivre

$\Delta t = t$	m	c	Remarques	$\Delta t = t$	m	c	Remarques
-0,07	0,01957	0,35		-0,42	0,1351	2,39	
-0,08	0,02371	0,42		-0,43	0,1385	2,45	
-0,1225	0,03471	0,63		-0,44	0,1455	2,57	
-0,15	0,04488	0,80		-0,45	0,1505	2,65	
-0,16	0,04655	0,83		-0,50	0,1724	2,95	
-0,18	0,05343	0,97		-0,55	0,1864	3,27	
-0,19	0,05725	1,02		-0,58	0,1995	3,43	
-0,20	0,05917	1,06		-0,595	0,2053	3,59	
-0,21	0,06	1,07	I.C.T.	-0,61	0,2091	3,61	I.C.T.
-0,220	0,063	1,12	CALAME	-0,626	0,20	3,50	
-0,22	0,0645	1,20		-0,66	0,2254	3,93	
-0,24	0,07217	1,29		-0,72	0,2570	4,45	
-0,25	0,07619	1,36		-0,74	0,2573	4,46	Eut.E ₅ I.C.T. CALAME
-0,26	0,0796	1,40		-0,770	0,254	4,40	
-0,27	0,08251	1,47		-0,79	0,2830	4,89	
-0,28	0,0840	1,50		-0,845	0,3040	5,23	
-0,336	0,10	1,78	I.C.T.	-0,88	0,3168	5,44	Eut.E ₁
-0,39	0,1251	2,21	CALAME	-0,91	0,3269	5,60	
-0,415	0,126	2,23		-1,02	0,3651	6,21	

Note: La première valeur des I.C.T. ($t=-0,21$) est une valeur extrapolée; les autres sont interpolées, sauf la dernière qui est la valeur même donnée par CALAME. Les valeurs relatives aux eutectiques sont des valeurs moyennes.

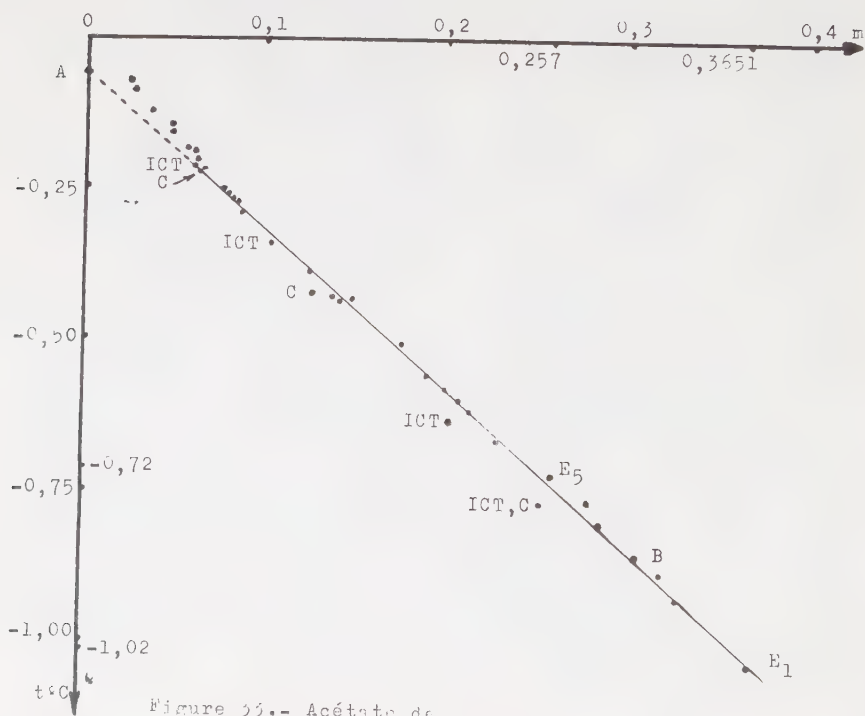
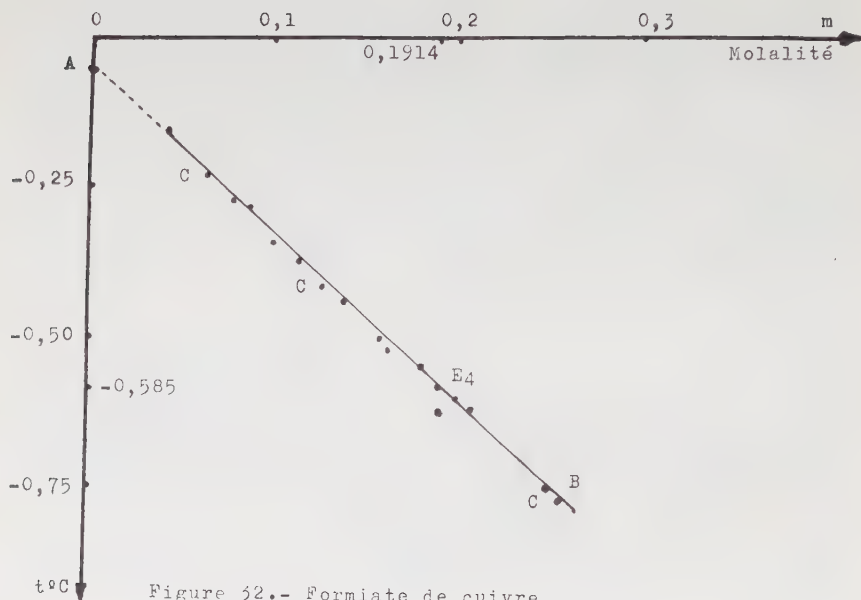
On voit que les points expérimentaux sont à peu près alignés à partir de $m = 0,06$. On a donc utilisé tous nos points à partir de $m = 0,5917$, ce qui fait au total 25 valeurs, pour calculer par la méthode des moindres carrés les coefficients d'une droite donnant Δt en fonction de la molalité. Les calculs, non reproduits ici, donnent

$$a = -0,0549$$

$$b = -2,6270$$

On peut donc écrire

$$\Delta t = -0,055 - 2,627 m$$



On a calculé les valeurs correspondant à $m = 0$ et à $m = 0,3$ et on a joint sur le graphique les 2 points A et B ainsi obtenus, par une droite qui, on le voit, s'accorde bien avec les résultats expérimentaux dans l'intervalle de concentration utilisé pour la détermination des coefficients de la droite.

Pour des valeurs inférieures à $m = 0,06$ la courbe expérimentale s'écarte de la droite calculée: la courbe réelle doit passer par l'origine. On doit avoir une pente plus grande, correspondant à une dissociation plus complète de l'acétate.

Etant donné le mode opératoire suivi et la faible variation de solubilité de l'acétate avec la température (voir plus loin), il n'a pas été possible d'obtenir des points correspondant à des états métastables, et situés au-delà, vers la droite, du point E_1 qui correspond à l'eutectique glace-acétate monohydraté-solution. Cependant, il serait sans doute possible de prolonger un peu au-delà du point E_1 la courbe de dépôt de la glace comme l'a fait CALAME pour le formiate.

La portion entre les points E_5 et E_1 se rapporte tout entière à des états d'équilibre métastables par rapport à l'eutectique E_5 (glace-acétate pentahydraté-solution). D'ailleurs, au cours d'une expérience particulière, la température d'équilibre, qu'on s'attendait à trouver légèrement supérieure à $-1,02^\circ$ et nettement inférieure à $-0,72^\circ$ étant donné la concentration de la solution, n'a pu être obtenue: la température a monté constamment, jusqu'à atteindre $-0,72^\circ$ et on a observé un dépôt de pentahydrate alors qu'on était parti d'une solution homogène. Des germes cristallins de pentahydrate avaient sans doute été introduits par négarde dans le mélange.

Alors que pour le formiate de cuivre, les points de CALAME venaient se placer régulièrement sur notre courbe, dans le cas de l'acétate au contraire, les valeurs de cet auteur, et bien entendu aussi les valeurs interpolées et extrapolées des I.C.T., se trouvent toutes au-dessous de notre courbe (moins de $0,1^\circ$ pour l'écart maximum), sans que nous ayons pu découvrir la raison de cette déviation systématique.

IV.- Propionate de cuivre.- Les valeurs expérimentales sont rassemblées dans le tableau 19 et représentées dans la figure 34.

Tableau 19

$\Delta t = t$	m	c	Remarques	$\Delta t = t$	m	c	Remarques
-0,14	0,0506	1,04	CALAME	-0,57	0,1975	3,97	CALAME
-0,17	0,0652	1,34		-0,64	0,2234	4,47	
-0,21	0,0730	1,50		-0,73	0,2709	5,35	
-0,27	0,0940	1,99		-0,77	0,2813	5,57	
-0,285	0,076	1,56		-0,81	0,2954	5,83	
-0,30	0,1000	2,03		-0,930	0,303	5,97	
-0,33	0,1163	2,38	CALAME	-0,93	0,3695	7,16	Eut. E_1
-0,44	0,1483	3,01		-1,10	0,4113	7,94	
-0,490	0,151	3,07		-1,55	0,6191	11,48	
-0,53	0,1966	3,96		-1,61	0,6298	11,66	

Les points expérimentaux sont à peu près alignés, à condition de mettre à l'écart nos trois premiers points expérimentaux, et les 3 points de CALAME. On a donc utilisé nos 14 dernières valeurs expérimentales pour calculer par la méthode des moindres carrés les coefficients d'une droite donnant Δt en fonction de la molalité. On a obtenu ainsi

$$a = -0,0663$$

$$b = -2,4412$$

On peut donc écrire

$$\Delta t = -0,066 - 2,441 m$$

On a calculé également les coordonnées des points A et B portés sur le graphique (pour ces points $m = 0$ et $m = 0,5$ respectivement) et on a joint ces points par une droite qui s'accorde bien avec nos résultats expérimentaux.

Dans le cas du propionate de cuivre, on constate également que les

points de CALAME sont en dehors de la droite qui représente nos expé-

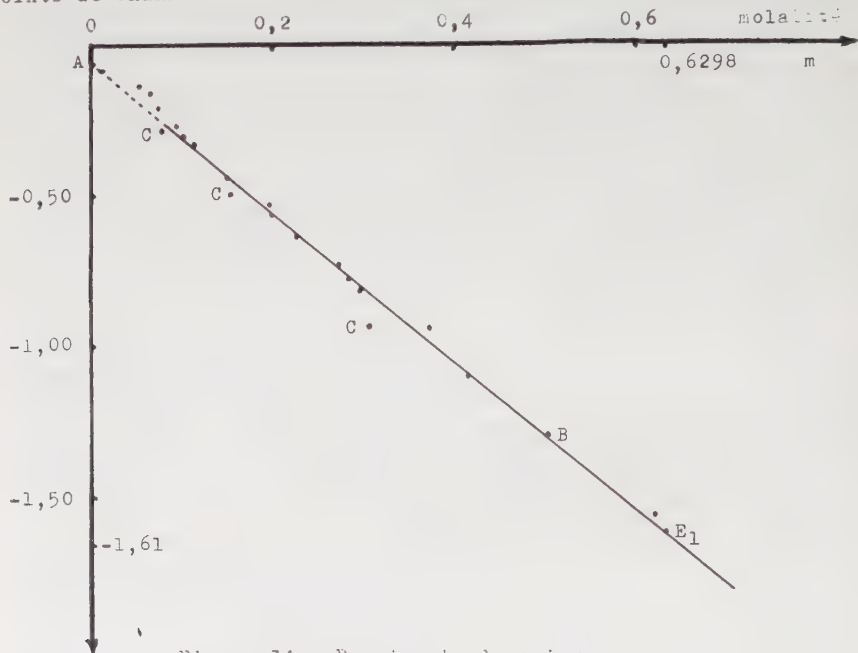


Figure 34.- Propionate de cuivre

riences. Alors que nous n'avons pu découvrir la cause de l'écart dans le cas de l'acétate de cuivre, nous pensons que dans le cas du propionate, c'est le mode de préparation même du sel qui est la cause de l'écart. En effet, CALAME a préparé son propionate de cuivre par le mélange de quantités équivalentes de propionate de baryum et de sulfate de cuivre mises au préalable en solution. Mais les solutions de propionate sont particulièrement instables, comme on le verra, et il a pu avoir précipitation partielle de propionate basique, laissant en solution un peu d'acide propionique. S'il a déterminé le titre de ses solutions d'après le dosage du cuivre, il avait en réalité une solution contenant en outre de l'acide, et dont le point de congélation (méthode employée par CALAME) était plus bas qu'il ne devait être.

Au cours de ces mesures, on a remarqué que les solutions extraites du vase de Dewar pour des températures d'équilibre inférieures à -1° (molalités supérieures à 0,4 m) donnaient par réchauffement un dépôt de sel neutre, comme si la solubilité du propionate de cuivre diminuait par élévation de température, puis un dépôt de sel basique [probablement le sel (2,1,3)]. Entre -1° et $-0,57^{\circ}$ environ (pour les températures d'équilibre), les solutions donnaient après être revenues à la température ordinaire un précipité de sel basique, sans sel neutre. Les solutions moins concentrées ($m < 0,2$ environ) ne donnaient aucun phénomène remarquable.

B.- Courbes sel-solution.

Les solubilités des formiate, acétate et propionate de cuivre ont été l'objet de très peu de déterminations.

Le tableau (64) donne une valeur numérique pour l'acétate et une pour le propionate. Encore celles-ci sont-elles exprimées en grammes de sel pour 100 grammes d'eau, et non en grammes de sel, et la température d'équilibre n'est pas indiquée.

Pour l'acétate, on peut citer les valeurs données par GEHLEN, il y a plus de cent ans, rapportées par BEILSTEIN (110) et fidèlement transcrites dans leur imprécision, et leur inexactitude, par tous les auteurs jusqu'à nos jours [Codex (164)] : l'acétate serait soluble dans 13,4 parties d'eau froide et dans 5 parties d'eau bouillante !

L'acétate a cependant fait l'objet de mesures précises de la part de SANDVED (72), à une température seulement (25°C) et de la part de savants russes, AGTE et GOLYNKO (45). Leurs résultats nous sont parvenus après la réalisation de nos propres mesures. Il sera cependant intéressant de comparer les diverses valeurs.

Les déterminations ont été faites en agitant à température constante un mélange d'eau et de sel en excès, plongé dans un thermostat, vase de Dewar rempli d'un mélange d'eau et de glace pour 0°C; thermostat ordinaire pour 10 15 20 25 30 et 35°C; jaquette thermostatique avec liquide en ébullition: 56° (acétone), 64° (méthanol).

I.- Formiate de cuivre.- La dissolution du formiate de cuivre se fait facilement et on atteint rapidement la saturation. Les solutions saturées ne sont en effet pas très concentrées et par conséquent leur viscosité, assez faible, n'est pas un obstacle. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 20, où l'on trouvera les molalités des solutions saturées, ainsi que la quantité de sel anhydre contenue dans 100 grammes de solution saturée. On y a indiqué aussi la nature de la phase solide saline en équilibre avec la solution, sel (1,0,4) ou sel (1,0,2). La figure 35 représente la solubilité du formiate de cuivre.

Tableau 20

t°C	m	s	Sel	Remarques
-0,57°	0,1956	2,91	(1,0,4)	Eutectique E4
0	0,1996	2,99	(1,0,4)	
10	0,3162	4,63	(1,0,4)	
15	0,4206	6,07	(1,0,4)	
20	0,5141	7,31	(1,0,4)	
25	0,7172	9,92	(1,0,4)	
30	0,8652	11,73	(1,0,4)	
35	1,3000	16,65	(1,0,4)	
56	2,132	24,67	(1,0,2)	
64	2,942	31,12	(1,0,2)	
				Ebullition acétone
				Ebullition méthanol

La variation de solubilité du formiate de cuivre en fonction de la température est considérable et peut être utilisée, comme on l'a déjà signalé au chapitre II, pour la purification de ce sel par cristallisation par refroidissement d'une solution concentrée chaude. Il existe certainement un point de transition de l'hydrate (1,0,4) à l'hydrate (1,0,2), point de transition situé au voisinage de 40°C, mais dont on n'a pas déterminé exactement la position.

Les mesures n'ont pas été poussées au delà de 64°, par crainte de voir les solutions s'hydrolyser avec précipitation de sels basiques.

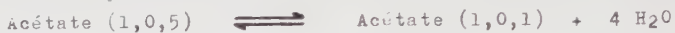
II.- Acétate de cuivre.- Pour les basses températures, l'acétate de cuivre fournit deux valeurs, suivant que la solution saturée se trouve en présence d'un excès de monohydrate ou d'un excès de pentahydrate. Les solubilités des deux sels, qui diffèrent nettement à 0°C, se rapprochent rapidement l'une de l'autre, et l'on obtient un point de transition T_{5,1} entre le pentahydrate et le monohydrate, pour une température de 13,70°C. Il n'a pas été possible de déterminer directement la solubilité des deux sels à leur point de transition, mais la température elle-même a été fixée avec précision et l'on peut facilement interpoler sur la courbe de solubilité du monohydrate pour obtenir la teneur en sel de la solution.

Pour déterminer le point de transition T_{5,1} on est parti d'un mélange saturé (solution, 1 acétate) placé dans un tube de verre (d=50 mm; l=250 mm). Ce tube était lui-même plongé dans un volume assez grand d'eau (3 litres), à une température de 13°C environ, infé-

rieure à la température ambiante. On a laissé l'eau s'échauffer progressivement, tout en agitant le mélange hétérogène. La montée de la température a été de l'ordre de $0,01^\circ$ par minute. On soulevait le tube laboratoire, de temps en temps, pour examiner la nature du sel solide. A $13,70^\circ$ (valeur mesurée avec un thermomètre différentiel de Roberteau au $1/100$ ème de degré), la phase solide était du pentahydrate bleu vif, pur; à $13,75^\circ$ elle était formée d'un mélange de pentahydrate bleu et de monohydrate vert foncé. On peut donc admettre (avec une légère erreur possible, par défaut), la valeur

$$T_{5,1} = 13,70^\circ\text{C}$$

comme température de transition, c'est-à-dire la température à laquelle se fait, sous la pression atmosphérique, la réaction réversible



Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau 21 et sont représentés dans la figure 36.

Tableau 21

t°C	m	s	Sel	Remarques
-1,02	0,3651	6,21	(1,0,1)	Eutectique E ₁
-0,72	0,2570	4,45	(1,0,5)	Eutectique E ₅
0	0,3664	5,24	(1,0,1)	
0	0,2653	4,595	(1,0,5)	
10	0,3721	6,33	(1,0,1)	
10	0,3635	6,19	(1,0,5)	
13,70	0,3804	6,46	{ (1,0,1) (1,0,5)	{ Point de transition Valeurs interpolées
15	0,3823	6,51	(1,0,1)	
20	0,3890	6,60	(1,0,1)	
25	0,3941	6,675	(1,0,1)	Exp. personnelles
25	0,3941	6,79	(1,0,1)	SANDVED (72)
30	0,4091	6,915	(1,0,1)	
35	0,4262	7,185	(1,0,1)	
36	0,5168	8,56	(1,0,1)	Ebullition acétone
44	0,5659	9,31	(1,0,1)	Ebullition méthanol

Les auteurs russes, AGTE et GOLYNKO (45), expriment leurs solubilités en grammes d'acétate monohydraté dissous dans 100 parties d'eau (a). Leurs résultats ont été recalculés pour permettre une comparaison plus facile avec les nôtres. Ces nouvelles valeurs sont données, avec les anciennes, dans le tableau 22.

Tableau 22

t°C	x	s'	m'	t°C	x	s'	m'
-10	7,15	6,46	0,3558	60	10,25	9,24	0,5087
10	7,25	6,39	0,3627	65	10,35	9,66	0,5431
20	7,37	6,66	0,3667	70	11,60	10,45	0,5755
30	7,58	6,85	0,3771	75	12,30	11,24	0,6191
40	7,80	7,04	0,3879	80	13,00	11,09	0,6436
50	8,14	7,35	0,4047	85	14,35	13,93	0,7396
60	8,50	7,67	0,4225	90	15,20	13,64	0,7510
70	8,74	7,89	0,4343	95	15,70	14,08	0,7754
80	8,98	8,33	0,4540	100	16,90	15,14	0,8338

44- 72e russe:

7 10 ГРАММАХ ВОДЫ РАСТВОРИТЕСЯ $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ В ГРАММАХ...
ce qui signifie textuellement: "Dans 100 parties d'eau, se trouve dissous (le sel) $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en grammes...."

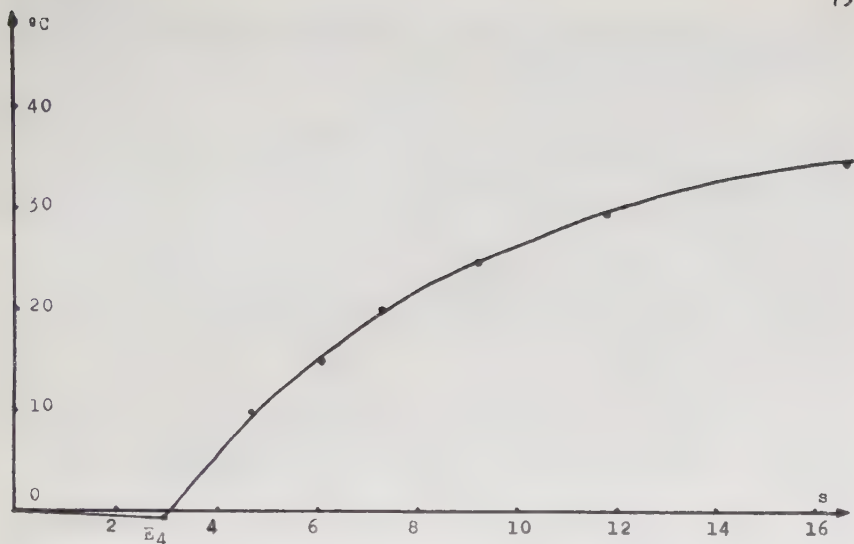


Figure 35.- Solubilité du formiate de cuivre

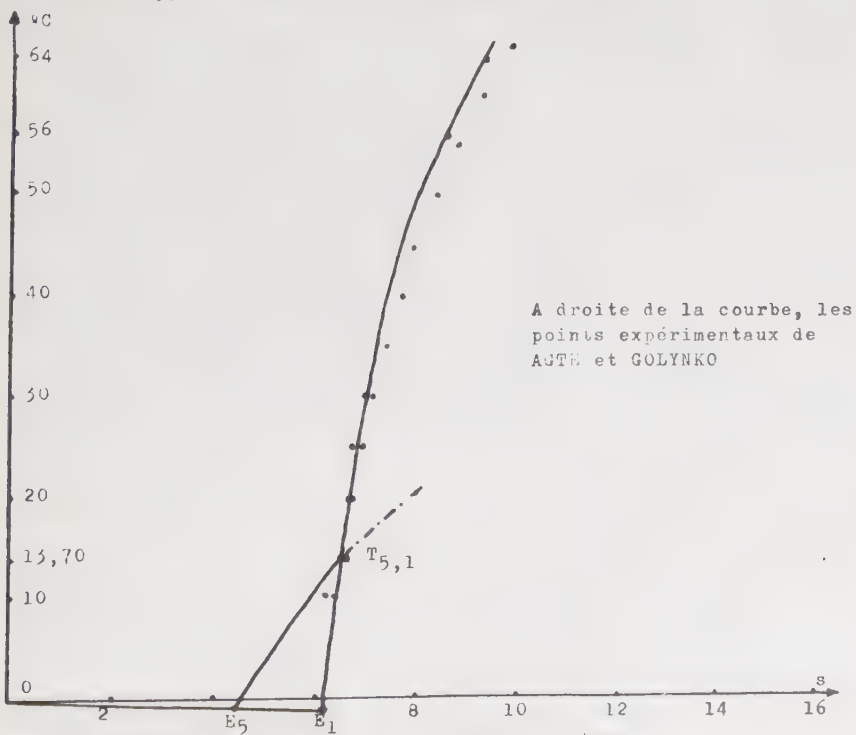


Figure 36.- Solubilité de l'acétate de cuivre

Soit x une valeur donnée par AGTE et GOLYNKO. On calcule d'abord la quantité x' d'acétate anhydre contenu dans la quantité x d'acétate hydraté, d'après la relation

$$x' = x (181,625/199,640)$$

(Le rapport qui multiplie x est le rapport des masses molaires des 2 sels, anhydre et monohydraté). On aurait pu conserver ces valeurs et admettre comme solubilités en grammes de sel anhydre pour 100 grammes d'eau, les valeurs x' ainsi calculées. En réalité, on s'est aperçu qu'elles paraissent trop fortes; en particulier, à 25°C, la valeur x' ainsi calculée est nettement supérieure à la valeur donnée par SANDVED (72). Aussi a-t-on admis (le texte russe n'étant pas très clair à ce sujet) que la quantité x' (grammes de sel anhydre) était dissoute dans $(100 + x - x')$ grammes d'eau, et on a calculé de nouvelles valeurs de la solubilité qui se trouvent dans la colonne s' du tableau 22. On en a déduit les valeurs correspondantes m' de la molarité. On a les relations

$$s' = 100 x' / (100 + x - x') \quad \text{et} \quad m' = 10 s' / 181,625$$

Dans la figure 36, la courbe E5-T5,1 représente la courbe d'équilibre stable aux basses températures. Elle peut se prolonger (états métastables) en dessous du point E5. Elle est rigoureusement bornée au point T5,1. La courbe en trait mixte n'a aucune signification physique.

La courbe E1-T5,1 correspond tout entière à des états métastables, pouvant persister indéfiniment, sauf si l'on ajoute des germes de pentahydrate à la solution.

Au-delà du point T5,1 la courbe du monohydrate est la seule courbe physiquement observable.

La courbe de AGTE et GOLYNKO est située nettement à droite de nos valeurs expérimentales. Leurs solubilités, même calculées comme on l'a fait, sont un peu plus élevées que les nôtres. La cause de cette divergence n'a pu être déterminée avec certitude. Elle réside peut-être dans l'interprétation du mot "parties": nous l'avons entendu au sens pondéral, puisqu'il était question de "grammes de sel"; il aurait peut-être fallu le prendre au sens volumique (centimètres cubes). Mais alors il aurait fallu tenir compte dans nos calculs de la densité des solutions saturées, à chaque température. N'ayant pas ces valeurs à notre disposition, nous n'aurions pas pu comparer nos valeurs avec celles des auteurs russes.

On notera que des phénomènes chimiques peuvent venir troubler les résultats expérimentaux. Si l'on part d'eau pure, chaude, et que l'on essaie de faire dissoudre jusqu'à saturation de l'acétate de cuivre, on observe le plus souvent une forte hydrolyse (dès 60°), avec précipitation d'un sel basique qui noircit très rapidement, en se transformant en oxyde noir CuO [GAY-LUSSAC (103)]. Pour obtenir la solubilité de l'acétate à ces températures, il faut partir d'une solution saturée à froid, avec un excès de sel, et chauffer progressivement en agitant. Encore ne faut-il pas prolonger trop longtemps l'expérience, ainsi que le font remarquer AGTE et GOLYNKO. Ceux-ci indiquent environ 65° comme limite pratique pour la stabilité des solutions d'acétate de cuivre. Encore cela dépend-il du dispositif expérimental, récipient ouvert à l'air libre ou muni d'un réfrigérant à reflux, et de la durée de l'expérience.

S'il est bien évident que l'on ne peut pas éviter une hydrolyse partielle, due au chauffage de la solution, phénomène qui fait d'ailleurs partie intrinsèque du phénomène de solubilité étudié, il faut à tout prix maintenir dans la solution le rapport stœchiométrique acide-base qui correspond au sel neutre, et éviter toute précipitation d'une phase quelconque, autre que l'acétate neutre en excès.

Que l'acétate de cuivre soit soluble dans 5 parties d'eau bouillante, comme on le trouve indiqué dans les vieux ouvrages, c'est possible, mais combien de temps cela dure-t-il? De telles données, si elles ne

sont pas accompagnées des précisions concernant la stabilité des solutions obtenues, ne peuvent qu'induire en erreur. Il semblerait, d'après les données recopiées les unes sur les autres depuis un siècle et plus, dans divers traités et sur le Codex, que 1000 g d'eau puissent dissoudre 200 g d'acétate de cuivre à l'ébullition et 74 g environ à froid. Cela permettrait une purification facile de ce sel, et relativement rapide. L'expérience nous a montré la nécessité d'opérer en milieu acide, où la solubilité et la variation de solubilité avec la température sont bien moindres, ce qui complique et allonge la purification. Celle-ci a d'ailleurs été faite avec un soxhlet, comme on l'a indiqué au chapitre IV.

III.- Propionate de cuivre.— La préparation des propionates basiques de cuivre nous a montré l'instabilité particulièrement marquée des solutions de propionate neutre. Si une solution stœchiométriquement neutre, et limpide, évolue d'autant plus rapidement vers la formation d'une solution avec excès d'acide et d'un précipité de sel basique, que la température à laquelle on opère est plus élevée, il ne semble guère intéressant de déterminer des "solubilités" qui ne représenteraient que des états d'équilibre précaire (en admettant même, ce qui n'est pas absolument certain, que l'on arrive à un état d'équilibre avant la précipitation d'un sel basique). Même à 15°C, les solutions saturées ne sont pas stables en présence de monohydrate en excès: elles laissent bientôt déposer le sel (2,1,3). Une détermination à cette température a donné une solubilité de 9,5 g de sel anhydre pour 100 g d'eau. A 0°, une détermination analogue a donné 11,5 g. Il semblerait qu'il y ait une diminution de la solubilité par augmentation de température, mais étant donné les difficultés rencontrées, ces nombres sont présentés à titre indicatif seulement et sans garantie. On ne peut que dire que le propionate semble plus soluble que l'acétate aux températures voisines de 0°C.

En résumé, l'étude des équilibres entre solutions de formiate, d'acétate et de propionate de cuivre, d'une part, et glace, d'autre part, nous montre que ces sels sont loin de se comporter comme des non électrolytes, ce qui donnerait des coefficients b égaux à 1,858 pour le calcul des droites des figures 32, 33, 34. Mais d'autre part, ils ne se comportent pas non plus comme des électrolytes complètement dissociés en 3 ions, deux anions acides et un cation cuivre bivalent.

L'étude des solutions saturées montre une différence considérable entre les 3 sels: l'un présente une solubilité fortement variable avec la température; le second a une solubilité peu variable; le dernier ne donne pratiquement pas de solution stable, mais un précipité de sel basique.

On peut donc conclure à une grande facilité de purification du formiate par dissolution à chaud (même en milieu un peu acide) et recristallisation par refroidissement. On justifie ainsi le mode opératoire adopté (chap.II), ainsi que celui utilisé pour les deux autres sels, que nous avons traités en milieu assez fortement chargé en acide libre.

Chapitre VIII

Densités des solutions binaires eau-sel de cuivre

Les Tables critiques internationales (120) donnent les densités des solutions de formiate, d'acétate et de propionate de cuivre, mais les valeurs numériques sont assez peu nombreuses.

Pour les 3 sels, SIDGWICK et TIZARD (121) donnent 3 valeurs seulement, pour des concentrations allant de 0,333 à 0,0208 mole par litre pour le formiate, et de 0,2 à 0,0125 mole par litre pour les 2 autres sels. D'après les auteurs, "les densités sont des fonctions très approximativement linéaires de la concentration, de sorte qu'un nombre relativement faible de mesures suffit, les valeurs intermédiaires étant déterminées d'après la courbe". Leurs valeurs ont été déterminées à 18°C.

HEYDWEILLER (122, 123) donne 5 valeurs expérimentales et 4 valeurs interpolées, à 18°C, entre 0,05 et 0,4 mole par litre pour l'acétate seulement.

MORGAN et MacKIRAHAN (124) indiquent la densité du formiate de cuivre à 30° pour une seule concentration, "un demi-équivalent dissout dans 1000 g d'eau", soit, en molalité, 0,25 m.

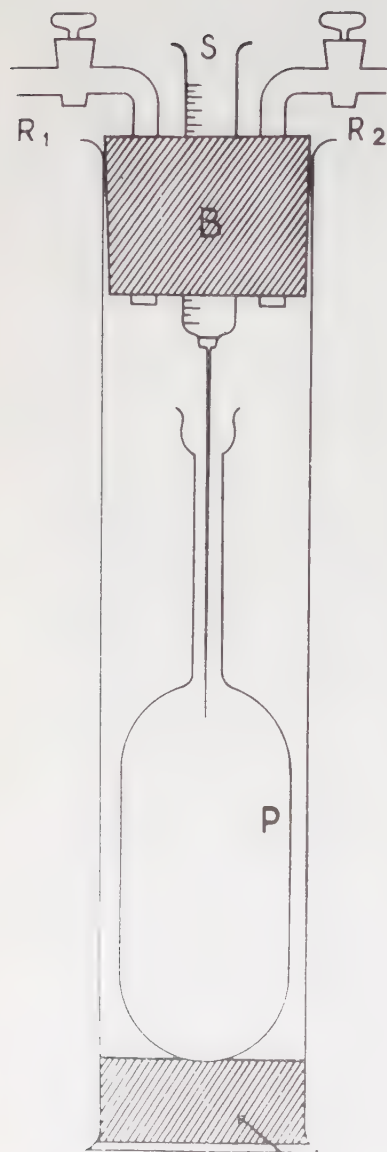
Il semblait intéressant de reprendre ces mesures et de les étendre à tout l'intervalle accessible des concentrations.

I.- Mode opératoire.- La détermination des densités des solutions binaires a été faite au moyen de pycnomètres de 45 centimètres cubes, environ, en pyrex mince, pour avoir un équilibrage rapide de la température. Les poids des pycnomètres étaient de 12,75 et 15,70 g environ. La tige capillaire avait un diamètre intérieur compris entre 0,6 et 0,7 mm. Les pycnomètres ont été lavés intérieurement et extérieurement au mélange sulfochromique chaud, puis à l'eau distillée, et séchés à l'étuve. Ils sont restés inemployés plusieurs mois; ils n'ont jamais plus été soumis à des variations de température autres que celles résultant du passage du thermostat à la température ambiante, ceci dans le but d'éviter les phénomènes d'hystérésis de dilatation. Les lavages ultérieurs ont été effectués à l'alcool, avec séchage sous vide (dans un exsiccateur). Les solutions étaient introduites au moyen d'une aiguille hypodermique de 0,5 mm (celle de 0,7 mm n'entraînait pas dans le capillaire). On a réalisé le montage représenté dans la figure 37 (voir page suivante).

L'utilisation du vide à l'extérieur et à l'intérieur du pycnomètre évite tout risque de rupture; la pression atmosphérique accélère le remplissage. Dans le cas du formiate, l'acier des aiguilles a été attaqué et on a utilisé un tube de platine (l=6 cm; d ext=0,06 cm; d int=0,04 cm), soudé à l'extrémité d'une seringue en verre cristal.

Ni l'eau ni les solutions étudiées n'ont été dégazées avant d'être introduites dans les pycnomètres. D'une part le mode de remplissage favorise la formation de bulles et un dégazage préalable serait illusoire; d'autre part, l'ébullition des solutions aurait pu produire une réduction (formiate) ou une hydrolyse (autres sels) ou une dilatation résiduelle du pycnomètre. Le dégazage a donc toujours été effectué à froid et sous vide, sur les pycnomètres pleins, dans l'appareil de la figure 37 (muni cette fois d'un bouchon sans seringue), par manœuvre des robinets R₁ et R₂. L'air s'échappait, avec de la vapeur d'eau, par le capillaire, mais il restait toujours le volume du capillaire, sous pression réduite, ce qui, à la pression ordinaire, faisait une petite bulle de l'ordre de 1 mm de diamètre. Cette bulle était fractionnée avec l'aiguille ou le tube de platine, et les fractions résultantes pouvaient remonter à travers le capillaire.

Les pycnomètres étaient placés pendant plusieurs heures dans le thermostat et le niveau était ajusté dans le capillaire, en aspirant le liquide avec un tube effilé ou avec une aiguille. L'intérieur du capillaire et du petit entonnoir du pycnomètre était séché avec du



CAOUTCHOUC

papier filtre, et le pycnomètre séché extérieurement au moyen d'un linge non pelucheux. La pesée était faite au 1/10^{ème} de milligramme et le pycnomètre remis au thermostat. On s'assurait que le liquide reprenait le même niveau et on pesait à nouveau. Les pesées étaient reproductibles à 0,1 ou 0,2 milligramme près.

Un diamètre intérieur du capillaire compris entre 0,6 et 0,7 mm correspond à une aire s telle que

$$0,28 \text{ mm}^2 < s < 0,38 \text{ mm}^2$$

En prenant environ 1/3 de millimètre carré, une erreur d'ajustement de un demi-millimètre sur le niveau du liquide dans le tube capillaire correspond à 1/6^{ème} de millimètre cube, ou environ 1/6^{ème} de milligramme sur une masse totale de l'ordre de 45 g. Cela fait une erreur relative d'environ 1/270 000. Ce n'est donc pas cette cause, ni l'erreur de pesée (balance au 1/10^{ème} de mg) qui vont limiter la précision des mesures obtenues, mais plutôt les résultats analytiques (dosage du cuivre).

Les solutions étaient sorties des pycnomètres et recueillies pour être analysées individuellement.

Pour chaque sel on a préparé une solution saturée à la température ordinaire, solution qui a été filtrée sur verre fritté. On a alors constitué par dilution un certain nombre de solutions de concentrations (et molalités) échelonnées entre zéro et le maximum correspondant à la saturation. En vue des calculs ultérieurs, pour donner plus de poids aux expériences faites aux faibles concentrations, on n'a pas réalisé une série de solutions de concentrations régulièrement espacées, mais au contraire, on a essayé de répartir les solutions à peu près uniformément par rapport à $\sqrt{m}$ (molalité), c'est-à-dire à peu près uniformément par rapport à $\sqrt{c}$ (molarité), les solutions saturées ayant une concentration assez faible et une densité assez peu éloignée de celle de l'eau pure pour que ces deux échelles ne diffèrent que très peu entre elles.

II.- Calculs. - Les pycnomètres utilisés pesaient respectivement

12,7468 g et 15,7027 g

ils contenaient respectivement, à 25°C.

45,873 g et 44,916 g

d'eau pure, de masse volumique

$$\mu_0 = 0,9970739 \quad (125)$$

Les masses indiquées sont les masses corrigées de la poussée de l'air considéré à 18°C et au degré hygrométrique 0, en admettant pour le laiton des poids une densité de 8,6. Les volumes des pycnomètres sont alors respectivement 46,1116 et 44,4456 centimètres cubes à 25°.

Les valeurs mesurées à 15° et à 35°C (voir chap.IX), en faisant les mêmes corrections de poussée de l'air, et en prenant les masses volumiques de l'eau à ces deux températures, permettent de calculer pour le verre pyrex un coefficient de dilatation cubique tout à fait comparable à celui qu'on donne dans les catalogues pour ce verre.

Ce qu'on détermine avec soin, c'est l'augmentation ΔM de masse du pycnomètre, quand on passe de l'eau pure à une solution particulière. En divisant par le volume V du pycnomètre, on a l'augmentation $\Delta \mu$ de masse volumique du liquide, c'est-à-dire la différence

$$(\mu - \mu_0)$$

entre la masse volumique de la solution et celle de l'eau pure à la même température. Les valeurs de ΔM ont été au maximum de 2,5 g pour la solution quasi saturée du formiate de cuivre. On a donc systématiquement négligé les corrections de poussée de l'air sur les augmentations ΔM . Les calculs ont été effectués à l'aide d'une table de logarithmes à 7 décimales. On a

$$\Delta \mu = \Delta M : V \quad \text{d'où} \quad \log \Delta \mu = \log \Delta M - \log V$$

La détermination du cuivre dans les solutions a permis, par multiplication par les facteurs respectifs

$$2,41169 \quad 2,85843 \quad 3,29989$$

de calculer les masses de formiate, d'acétate et de propionate neutres anhydres contenues dans les solutions, ainsi que l'eau. On en déduit facilement les molalités m .

Pour calculer les concentrations c (en moles par litre, ou molarités), on a utilisé le fait que le kilogramme d'eau contient m moles de soluté, de masse molaire M , ce qui fait au total $(1000 + mM)$ g et le tout occupe un volume $(1000 + mM) / \mu$ centimètres cubes. La concentration c (molarité) est donc donnée par la relation

$$c = \frac{1000 m}{(1000 + mM)/\mu} = \frac{1000 m \mu}{1000 + mM}$$

$$\text{d'où} \quad \log c = 3 + \log m + \log \mu - \log (1000 + mM)$$

III.- Résultats expérimentaux.- Les tableaux 23 et 24 ci-dessous donnent les valeurs de μ , m et c obtenues pour les 3 sels à 25°C.

Le premier de ces tableaux se rapporte aux mesures de SIDGWICK et TIZARD (121) et de HEYDWEILLER (122, 123) à 18°C.

Dans ce tableau, comme dans ceux qu'on trouvera plus loin, il peut se présenter des inversions dans l'ordre des masses volumiques et des molalités ou des molarités. Cela provient ici du désaccord entre les observations d'auteurs différents; plus loin, dans nos propres valeurs, cela provient d'erreurs expérimentales, mais il est impossible d'éliminer a priori une valeur au profit d'une autre, et toutes les valeurs citées ont été utilisées pour les calculs généraux.

Dans le tableau 23, la partie de gauche se rapporte aux expériences de SIDGWICK et TIZARD (121), qui ont calculé les molalités m de leurs solutions; la partie de droite donne les valeurs de la concentration c (ou molarité) telle que les donne HEYDWEILLER (122, 123). Dans les deux cas, on a recalculé les valeurs qui manquaient.

IV.- Représentation graphique.- On a cherché à représenter, suivant les indications de SIDGWICK et TIZARD (121), les masses volumiques des solutions par des fonctions linéaires de la concentration. On a

déterminé ainsi le coefficient angulaire $\underline{a}$ d'une droite éventuelle

$$\Delta\mu = ac$$

donnant l'augmentation de la masse volumique en fonction de la concentration. Le calcul a été conduit de deux façons différentes.

D'une part, on a effectué la somme

$$\Sigma \Delta\mu = \Sigma ac = \bar{a} \Sigma c \quad (a)$$

en désignant par $\bar{a}$ la valeur moyenne du coefficient angulaire.

D'autre part, on a calculé la somme

$$\Sigma \Delta\mu^2 = \Sigma (ac)^2 = \bar{a}^2 \Sigma c^2 \quad (b)$$

Les valeurs ainsi obtenues, lorsqu'elles sont utilisées pour évaluer les augmentations de masse volumique à partir des concentrations expérimentales, donnent un écart systématique. Les différences

$$\Delta\mu(\text{calc}) - \Delta\mu(\text{tr})$$

sont négatives pour de faibles valeurs de c et positives pour les fortes valeurs. Suivant le procédé adopté, on a l'aspect de la figure 38a ou de la figure 38b.

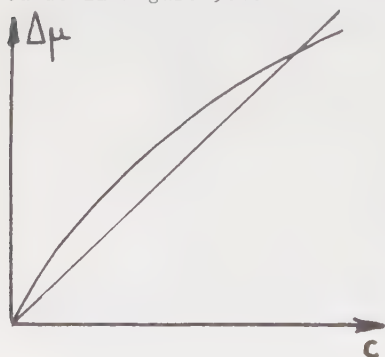


Figure 38a

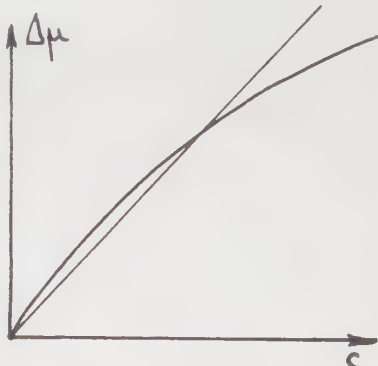


Figure 38b

La courbure de la ligne représentant $\Delta\mu$ en fonction de $\underline{c}$ est nette et régulière, et les conclusions de SIDGWICK et TILARD sont inacceptables.

On a donc cherché à déterminer les coefficients d'un polynôme de la forme

$$\mu = \mu_0 + ac^p + bc^q + \dots$$

Il faut bien se garder de tomber dans l'erreur que signalent REDLICH, ROSENFELD et STRICKS (126), et qui consisterait à déterminer indépendamment, par une méthode ou par une autre les termes μ_0 , a , b , ..., du deuxième membre. La masse volumique μ_0 de l'eau pure ne saurait dépendre du corps qui y sera ultérieurement dissous, et les formules que l'on peut écrire pour la masse volumique d'une solution doivent se réduire à la valeur μ_0 , fixe, donnée par les Tables, pour l'eau pure, lorsque la concentration devient nulle. Il est préférable d'écrire alors

$$\Delta\mu = ac^p + bc^q + \dots$$

d'autant plus que tous nos calculs ont été faits à partir des augmentations de masse ΔM des pycnomètres, et que toutes les valeurs de μ des tableaux 23 et 24 ont été obtenues par la relation

$$\mu = \mu_0 + \Delta\mu$$

Il s'agit alors de calculer les coefficients d'un certain nombre

Tableau 23.- Masses volumiques des solutions d'acétate de cuivre.

m	μ	c	m	μ	c
0	0,99862	0	0,05025	1,00409	0,05
0,0125	0,9998	0,012469	0,05040	1,00411	0,05015
0,0250	1,0010	0,024917	0,10058	1,00928	0,09970
0,0500	1,0042	0,049758	0,10089	1,00931	0,1
0,100	1,0095	0,099149	0,25410	1,02471	0,24890
0,200	1,0201	0,196868	0,25525	1,02482	0,25
			0,38170	1,03694	0,37015
			0,41139	1,03973	0,398
			0,41353	1,03993	0,4

Tableau 24

Formiate			Acétate			Propionate		
m	μ	c	m	μ	c	m	μ	c
0,010025	0,99842	0,009993	0,007543	0,99791	0,007517	0,008782	0,99817	0,008265
0,010145	0,99844	0,010113	0,007627	0,99800	0,007601	0,010552	0,99836	0,010511
0,011187	0,99839	0,011149	0,013219	0,99862	0,013169	0,012129	0,99851	0,012083
0,011979	0,99842	0,011938	0,013933	0,99871	0,013879	0,013770	0,99871	0,013712
0,019243	0,99936	0,019174	0,021154	0,99961	0,021045	0,018859	0,99944	0,018774
0,019641	0,99941	0,019570	0,022154	0,99957	0,022055	0,024907	1,00009	0,024779
0,029927	1,00084	0,029814	0,032309	1,00074	0,032144	0,029711	1,00068	0,029533
0,030517	1,00086	0,030402	0,032935	1,00082	0,032766	0,035464	1,00139	0,035251
0,044208	1,00224	0,044008	0,041827	1,00172	0,041583	0,045674	1,00242	0,045350
0,044310	1,00235	0,044114	0,042814	1,00181	0,042560	0,055374	1,00334	0,054921
0,059145	1,00397	0,058839	0,053654	1,00308	0,053300	0,061548	1,00428	0,061024
0,059189	1,00407	0,058889	0,054165	1,00320	0,053808	0,073925	1,00528	0,073181
0,076805	1,00617	0,076378	0,068873	1,00473	0,068344	0,084168	1,00622	0,083242
0,077510	1,00612	0,077067	0,070148	1,00474	0,069593	0,101354	1,00831	0,100697
0,097427	1,00639	0,096805	0,084695	1,00638	0,083944	0,112251	1,00922	0,110681
0,097601	1,00829	0,096957	0,085740	1,00646	0,084970	0,124309	1,01070	0,122451
0,119317	1,01105	0,118464	0,102139	1,00836	0,101117	0,143247	1,01236	0,140818
0,119703	1,01106	0,118842	0,104605	1,00829	0,103505	0,160529	1,01403	0,157480
0,144427	1,01380	0,143242	0,122410	1,01030	0,120804	0,179840	1,01586	0,176053
0,145798	1,01360	0,144572	0,124357	1,01044	0,122879	0,196838	1,01755	0,192353
0,172714	1,01699	0,171109	0,144322	1,01213	0,142341	0,222322	1,02013	0,216696
0,175812	1,01694	0,174089	0,144452	1,01262	0,142638	0,235632	1,02118	0,229294
0,205965	1,02035	0,203712	0,169186	1,01501	0,166605	0,263980	1,02386	0,256103
0,207256	1,02030	0,204939	0,169934	1,01508	0,167331	0,288987	1,02584	0,279517
0,241936	1,02422	0,238917	0,194225	1,01765	0,190917			
0,241977	1,02414	0,238937	0,195269	1,01769	0,191916			
0,277783	1,02795	0,273862	0,220102	1,02039	0,215934			
0,314494	1,03222	0,309667	0,222723	1,02043	0,218433			
0,315502	1,03221	0,310612	0,250221	1,02326	0,244901			
0,350975	1,03643	0,345153	0,252123	1,02336	0,246713			
0,359868	1,03748	0,353799	0,281079	1,02635	0,274471			
0,360942	1,03763	0,354851	0,282008	1,02632	0,275326			
0,383524	1,03952	0,376501	0,312617	1,02953	0,304553			
0,387193	1,03971	0,379970	0,313087	1,02950	0,304978			
0,400127	1,04118	0,392482	0,344587	1,03267	0,334844			
0,448731	1,04616	0,439173	0,344904	1,03266	0,3355169			
0,466580	1,04675	0,456601						
0,502562	1,05171	0,490671						
0,505881	1,05198	0,493805						

de termes; il faudra fixer ce nombre, ainsi que les exposants des diverses puissances de c .

MASSON (127) a établi une relation empirique entre le volume apparent du soluté et la molarité c . Cette relation est linéaire pour les électrolytes forts, si l'on prend comme variable la racine carrée de la molarité c , soit

$$\varphi = \varphi_0 + k \sqrt{c}$$

Au contraire, les électrolytes faibles donnent une relation linéaire en fonction d'une autre puissance de la molarité ($5/4$ pour l'acide phosphorique, l'acide acétique, et le sucrose, non électrolyte).

REDLICH et KLINGEN (128) et REDLICH et NIELSEN (129) ont établi pour le sucrose et l'acide acétique une relation linéaire en fonction de la concentration.

A partir de la relation empirique de MASSON, ROOT (130) a écrit une relation entre la densité et la molarité c , que l'on peut mettre sous la forme

$$\begin{cases} \mu = \mu_0 + ac + bc^{3/2} \\ \Delta\mu = ac + bc^{3/2} \end{cases}$$

Nous nous sommes arrêté à une formule de ce dernier type, avec 2 termes seulement, l'un d'eux étant une puissance fractionnaire de la concentration. C'est d'ailleurs cet exposant fractionnaire qui est caractéristique de la théorie de Debye-Hückel des électrolytes forts, appliquée au calcul des volumes apparents molaires, et REDLICH, ROSENFELD et STRICKS (126) écartent systématiquement pour les électrolytes forts toute formule à coefficients uniquement entiers. Le coefficient a dépend de la masse molaire du sel, ainsi que de diverses constantes universelles; le coefficient b dépend du type valentiel du sel considéré (voir Note ci-dessous).

Le calcul a été conduit suivant les indications de GUCKER (131) et de GIBSON (132). On pose d'abord

$$-f \equiv (\mu - \mu_0)/c = a + bc^{1/2}$$

L'application de la méthode des moindres carrés nous amène, pour chacune des parties du tableau 24, à évaluer les sommes Σ ci-dessous, pour les n valeurs de chaque partie:

$$\Sigma c^{1/2} \quad \Sigma c \quad \Sigma f \quad \Sigma fc^{1/2}$$

Ayant calculé c par voie logarithmique (voir précédemment), ainsi que $\Delta\mu = \mu - \mu_0$, le travail a été considérablement simplifié par le fait que le logarithme d'un même nombre était utilisé à plusieurs fins.

On obtient ensuite les coefficients a et b par les rapports

$$a = - \frac{\begin{vmatrix} \Sigma f & \Sigma c^{1/2} \\ \Sigma fc^{1/2} & \Sigma c \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \Sigma c^{1/2} \\ \Sigma c^{1/2} & \Sigma c \end{vmatrix}} \quad b = - \frac{\begin{vmatrix} n & \Sigma f \\ \Sigma c^{1/2} & \Sigma fc^{1/2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \Sigma c^{1/2} \\ \Sigma c^{1/2} & \Sigma c \end{vmatrix}}$$

L'ensemble des opérations ainsi effectuées conduit aux valeurs de a et b pour les 3 sels qui sont rassemblées dans le tableau 25.

Note: L'hypothèse que les sels de cuivre étudiés sont des électrolytes forts sera justifiée a posteriori par le bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées avec les coefficients ci-dessus. Toutefois, le terme "électrolyte fort" n'implique pas, dans notre cas, une dissociation totale en trois ions, 2 anions organiques et 1 cation cuivre, mais en anions organiques et un cation cuivrique double quadrivalent, comme on le verra dans la suite.

Tableau 25

Sels	a	b
Formiate	0,12472	-0,02000
Acétate	0,11880	-0,02506
Propionate	0,12887	-0,05198

v.- Comparaison entre les valeurs calculées et trouvées.- Pour vérifier la précision avec laquelle la méthode indiquée permet de calculer les masses volumiques des solutions, connaissant leurs concentrations, nous avons rassemblé dans le tableau 26 ci-dessous, d'une part les valeurs $\Delta\mu$ trouvées et les valeurs $\Delta\mu$ calculées à partir de la formule vue plus haut, et d'autre part, les différences, multipliées par 10^5 entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

Tableau 26.- Augmentations de masses volumiques des solutions de formiate, acétate, propionate de cuivre, à 25°C.

Formiate			Acétate			Propionate		
$\Delta\mu_{calc}$	$\Delta\mu_{tr}$	Dif	$\Delta\mu_{calc}$	$\Delta\mu_{tr}$	Dif	$\Delta\mu_{calc}$	$\Delta\mu_{tr}$	Dif
0,00122	0,00135	-13	0,00084	0,00083	+ 1	0,00102	0,00110	- 8
124	137	-13	88	93	- 5	129	129	0
136	131	+ 5	153	155	- 2	148	144	+ 4
143	135	+13	160	164	- 4	168	164	+ 4
234	229	+ 5	242	253	-11	228	236	- 8
236	233	+ 3	253	250	+ 3	299	302	- 3
361	376	-15	367	367	0	354	361	- 7
368	379	-11	374	375	- 1	419	432	-13
530	516	+14	473	465	+ 8	534	534	0
531	528	+ 3	483	474	+ 9	641	627	+14
705	690	+15	618	601	+17	708	721	-13
705	701	+ 4	608	613	- 5	840	821	+19
910	909	+ 1	767	766	+ 1	948	915	+33
918	905	+13	780	767	+13	1133	1124	+ 9
1147	1131	+16	936	931	+ 5	1235	1215	+20
1149	1122	+27	947	939	+ 8	1356	1363	- 7
1395	1397	- 2	1120	1129	- 9	1540	1528	+12
1400	1399	+ 1	1146	1122	+24	1705	1696	+ 9
1678	1673	+ 5	1329	1323	+ 6	1886	1879	+ 7
1693	1673	+20	1351	1337	+14	2041	2048	+ 7
1992	1992	0	1556	1506	+50	2270	2306	-36
2026	1986	+40	1559	1555	+ 4	2386	2410	-24
2356	2327	+29	1808	1794	+14	2628	2679	-51
2370	2321	+48	1816	1800	+16	0,02836	0,02877	-41
2746	2714	+32	2059	2058	+ 1			
3129	3088	+41	2069	2062	+ 7			
3517	3515	+ 2	2313	2332	-19			
3527	3513	+14	2339	2336	+ 3			
3899	3935	-36	2605	2619	-14			
3991	4041	-50	2623	2629	- 6			
4003	4055	-52	2908	2925	-17			
4233	4244	-11	2900	2928	-28			
4270	4264	+ 6	3196	3246	-50			
4403	4410	- 7	3181	3242	-61			
4895	4908	-13	3492	3560	-68			
5077	5168	-91	0,03495	0,03559	-64			
5432	5464	-32						
0,05464	0,05491	-27						

La comparaison des valeurs montre que la concordance est bonne, sauf pour quelques valeurs isolées.

Cependant on constate un écart qui semble systématique vers les concentrations voisines de la saturation, et il sera sans doute pru-

dent de ne pas utiliser trop loin dans l'échelle des concentrations les formules proposées. La figure 39 représente les courbes calculées d'après les formules précédentes. On y a porté également les valeurs expérimentales obtenues, ainsi que les valeurs de SIDGWICK et TIDBALL et de HEYDWEILLER, à 18°C.

VI.- Discussion.- Les publications de REDLICH (133), GEFFCKEN (134, 135), REDLICH et ROSENFELD (136, 137), GEFFCKEN (138), W. PRANG (139), REDLICH (140), SAUTER (141), REDLICH et BIGELEISEN (142, 143), donnent les calculs permettant de relier la masse volumique d'une solution d'électrolyte fort à divers paramètres:

constante diélectrique du solvant et sa variation avec la pression	}	valeurs pour l'eau
charge de l'électron constante de Boltzmann nombre d'Avogadro		constantes universelles
concentration molaire ou molarité ν_i , nombre d'ions d'espèce i z_i , valence des ions d'espèce i $w = \frac{1}{2} \sum \nu_i z_i^2$ (dépend du type valentiel) β , compressibilité de la solution	}	valeurs pour la solution

Le résultat s'écrit sous la forme simple que donnent HARNED et OWEN (144):

$$\mu = \mu_0 + \frac{(M - \mu_0 \varphi_0) c}{1000} - \frac{S \varphi_0 c^{3/2}}{1000}$$

où le coefficient S est d'ailleurs le coefficient k de MASSON (127).

Les valeurs trouvées pour les coefficients a et b (tableau 25) permettent de calculer les volumes apparents molaires à dilution infinie, φ_0 , et les coefficients S (tableau 27)

Tableau 27

Sels	φ_0	S
Formiate	28,93	20,05
Acétate	63,00	25,13
Propionate	81,04	51,98

FAJANS et JOHNSON (145) ont calculé les volumes apparents ioniques à dilution infinie pour certains ions. Dans ces conditions, les volumes apparents des ions s'ajoutent, pour donner le volume apparent molaire du sel. Ils trouvent pour les ions cuivrique et formique les valeurs

$$\varphi_0(\text{Cu}^{++}) = -26,6 \quad \varphi_0(\text{HCOO}^-) = +26,3$$

Le signe (-) du volume apparent de l'ion cuivrique s'explique par la faible taille de cet ion et sa forte charge: cet ion agit fortement sur les molécules d'eau, qui peuvent s'orienter sous son influence, et se serrer les unes contre les autres, d'où une diminution réelle du volume du solvant, traduite par un volume apparent négatif de l'ion en solution.

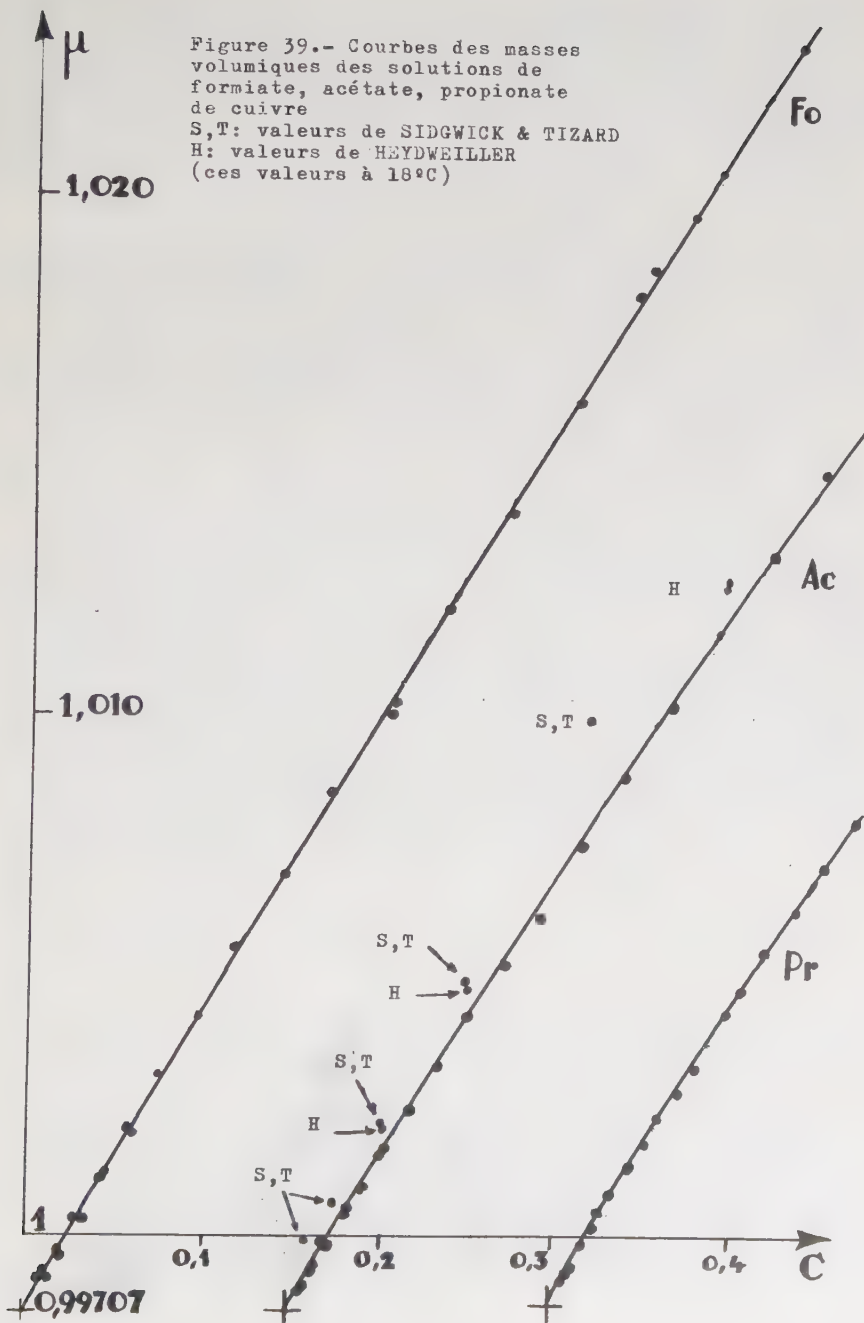
Bien que FAJANS et JOHNSON citent le travail de WATSON et FELSING (146), qui ont effectué les mesures de densité et les calculs des volumes apparents molaires pour les formiate, acétate, propionate et butyrate de sodium, ils n'ont pas calculé les volumes apparents des 2 derniers ions organiques. On a d'après WATSON et FELSING, et d'après FAJANS et JOHNSON,

$$\varphi_0(\text{AcNa}) = 38,75$$

$$\varphi_0(\text{PrNa}) = 52,82$$

$$\varphi_0(\text{Na}^+) = -1,7$$

On en tire alors



$$\varphi_0(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 1,4$$

$$\varphi_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-) = 54,52$$

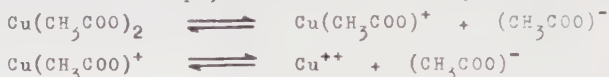
On en déduit ainsi les valeurs suivantes pour les 3 sels, en admettant dans leurs solutions, l'existence d'ions Cu^{++} et d'anions organiques univalents:

	φ_0 calculés	φ_0 trouvés
Formiate	26,0	28,9
Acétate	54,3	63,0
Propionate	82,4	81,0

Il y a un écart assez net entre les volumes apparents limites pour le formiate de cuivre, mais l'écart est surtout considérable pour l'acétate. La concordance est remarquable, et inattendue, pour le propionate.

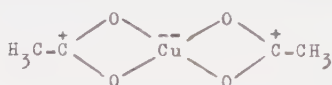
Examinons d'autre part, les coefficients S.

De nombreux auteurs admettent pour les sels de cuivre des acides monocarboxyliques, et pour l'acétate de cuivre en particulier, une dissociation en deux temps, donnant lieu aux équilibres successifs

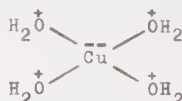


EWANS (147) a mesuré le coefficient d'extinction de solutions d'acétate et d'autres sels de cuivre. Ce coefficient, à concentration égale en cuivre total, est beaucoup plus grand pour les solutions d'acétate que pour les solutions de sels minéraux. D'après cet auteur, ce n'est pas l'hydrolyse qui est la cause de cette valeur élevée, car, par dilution (ce qui devrait augmenter l'hydrolyse), le coefficient diminue (coefficient d'extinction molaire), et par addition d'acide acétique (ce qui devrait diminuer l'hydrolyse), ce coefficient augmente. Il invoque alors la formation d'ions $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})^+$, dont le spectre d'absorption serait différent de celui des ions Cu^{++} des autres solutions cuivriques. Il admet en solution diluée une dissociation importante, avec formation d'une quantité notable d'ions cuivriques simples Cu^{++} .

FRENCH et LOWRY (148) ont étudié l'absorption de la lumière par les formiate, acétate et propionate de cuivre, en solution dans l'eau et dans l'alcool. Ces auteurs admettent la formation de composés de coordination (I), que l'eau dissout et transforme en ions aqueux coordonnés (II):



(I)



(II)

On comparera la formule (I) avec la structure proposée par van NIEKERK et SCHOENING (74) (fig. 10) pour l'acétate monohydraté solide.

SINGWICK et TIZARD (149) admettent pour les ions Cu^{++} CuAc^+ et les molécules CuAc_2 non dissociées, la même "teinte", mais une "profondeur de couleur" différente. Ils expliquent ainsi la différence qu'ils obtiennent dans les coefficients d'extinction par l'existence d'ions positifs univalents. La couleur verte des solutions concentrées serait due à la formation d'ions complexes d'un autre type, CuAc_4^{--} par exemple. Dans un deuxième mémoire (121), ces auteurs n'admettent pratiquement que la première dissociation, en ions $\text{Cu}(\text{RCOO})^+$ et anions $(\text{RCOO})^-$, pour les trois sels de cuivre qui nous intéressent.

PICKERING (150) réfute l'hypothèse d'ions CuAc^+ et explique l'intensité de la coloration des sels de cuivre à anion organique par la formation d'ions complexes à cuivre "quadrivalent" (coordination 4?).

PEDERSEN (151) fait des mesures de concentrations en ions H^+ (mesures de pH à l'électrode de verre) dans des solutions composées: nitrates de cuivre et de sodium, acétate de sodium, acide acétique. Il en déduit les constantes des équilibres entre les ions Cu^{++} , $CuAc^+$, Ac^- et les molécules $CuAc_2$. Il conclut à la formation d'ions $CuAc^+$. Ces mesures seront discutées plus complètement ultérieurement (chap. XI).

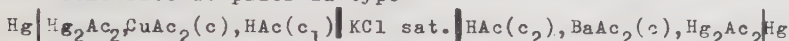
Miss LLOYD, WICHERLEY et MONK (152) ont mesuré les constantes de dissociation des 3 sels de cuivre par détermination de la solubilité de l'iodate cuivrique dans les solutions des sels alcalins organiques correspondants. Leur conclusion est également en faveur de la formation d'ions $CuAc^+$ (par exemple). Pour l'équilibre



les constantes relatives au formiate, à l'acétate et au propionate seraient respectivement

$$10,5 \cdot 10^{-3} \quad 5,7 \cdot 10^{-3} \quad 6,0 \cdot 10^{-3}$$

SIRCAR, ADITYA et PRASAD (153, 154) ont fait des mesures de force électromotrice de piles du type



Ils mesurent en somme l'activité des ions acétiques dans la solution acide d'acétate de cuivre et concluent également à la formation d'ions positifs mixtes univalents $CuAc^+$.

Les mesures de densité ne s'accordent pas avec cette hypothèse.

En effet, dans le cas d'un électrolyte uni-univalent (et ce serait le cas, si la dissociation du sel ne donnait qu'un anion organique et un cation cupricarboxylique), les calculs des auteurs cités plus haut (REDLICH, GEFFCKEN, SAUTER, en particulier) conduiraient à la valeur $S = 1,66$.

En réalité, le tableau que donnent HARNED et OWEN (réf. 144, p. 253) présente des valeurs assez différentes, même pour des électrolytes simples, comme LiI et KF . On a pour ces deux sels des écarts atteignant -50 % et +100 % de la valeur théorique. Certains auteurs invoquent l'incertitude sur le coefficient dD/dP (variation de la constante diélectrique de l'eau avec la pression), qui intervient dans le calcul. SAUTER (141) fait état d'une erreur de raisonnement et de conduite du calcul chez ses devanciers: un terme négligé sans raison suffisante, d'après lui. Ces deux causes pourraient peut-être expliquer les écarts obtenus pour les sels qui sont à coup sûr du type 1-1. Encore n'expliquent-elles pas les sens différents de ces écarts. Elles ne peuvent rendre compte des valeurs très élevées obtenues pour les trois sels de cuivre.

Si l'on passe d'un sel 1-1 à un sel 2-1 (en admettant par exemple une dissociation en ions Cu^{++} et 2 anions organiques $RCOO^-$), il faut faire intervenir le "facteur de valence", défini par

$$w = \frac{1}{2} \sum v_i z_i^2$$

qui vaut alors 3 et qui doit être élevé à la puissance 3/2. On a alors

$$w^{3/2} = 3^{3/2} = 5,1961$$

On obtiendrait pour des sels de ce type une valeur $S = 9,66$.

Il est à remarquer que la théorie ne fait pas de différence entre des sels 2-1 et des sels 1-2, bien que le comportement de l'eau ne soit certainement pas le même vis-à-vis des cations et des anions. Elle ne tient pas compte non plus d'une hydratation possible des divers ions, hydratation qui est probablement différente pour les cations Li et Ba . Les valeurs que donnent HARNED et OWEN (réf. 144, p. 253) pour des sels 2-1 ou 1-2 présentent également des écarts considérables, allant de -49 % ($BaCl_2$: 4,85) à +57 % (K_2SO_4 : 18,11), par rapport à cette valeur théorique. Ici, nos valeurs expérimentales sont encore bien plus éloignées.

On mettra en évidence d'une façon frappante le comportement particulier des formiate, acétate et propionate de cuivre, en calculant pour ces sels et pour les divers sels cités plus haut le terme contenant la puissance fractionnaire de c . Dans l'expression de $\Delta\mu$, le terme $bc^{3/2}$ représente l'écart par rapport à la linéarité vis-à-vis de c . Cet écart dépend d'une façon directe du type valentiel du sel considéré. On a donc calculé pour tous ces sels les valeurs absolues de $bc^{3/2}$ jusqu'à $c = 0,50$ (sauf pour l'acétate et le propionate de cuivre, pour lesquels on s'est arrêté respectivement à $c=0,35$ et à $c=0,30$, valeurs qui sont voisines de la saturation pour ces 2 sels). Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 28 ci-dessous et représentées par les courbes de la figure 41.

Tableau 28.- Valeurs absolues de $bc^{3/2} \cdot 10^4$

$10^4 b$		8,38	53,40	48,15	180,59	200,0	250,6	519,8
c	$c^{3/2}$	LiI	KF	BaCl ₂	K ₂ SO ₄	CuF ₂	CuAc ₂	CuPr ₂
0,05	0,011180	0,09	0,37	0,53	2,01	2,23	2,80	4,15
0,10	0,031622	0,26	1,05	1,52	5,71	6,32	7,92	16,43
0,15	0,058767	0,49	1,96	2,83	10,61	11,75	14,72	30,54
0,20	0,089442	0,75	2,98	4,30	16,15	17,88	22,41	46,49
0,25	0,125000	1,04	4,17	6,01	22,57	25,00	31,32	64,97
0,30	0,164317	1,37	5,48	7,91	29,67	32,86	41,17	85,41
0,35	0,207062	1,73	6,91	9,97	37,39	41,41	51,89	
0,40	0,252982	2,12	8,45	12,18	45,68	50,59		
0,45	0,301869	2,53	10,08	14,53	54,50	60,37		
0,50	0,353553	2,96	11,80	17,02	63,83	70,71		

Essayons alors ce que donnerait une dissociation du type



Van NIEKERK et SCHOENING (74) admettent dans le cristal d'acétate de cuivre monohydraté la présence de telles entités (fig.40), avec couplage des atomes de cuivre. Il n'est pas invraisemblable à première vue d'admettre une dissociation électrolytique respectant partiellement cette structure, et conservant en solution le double ion quadrivalent $\text{Cu}_2^{++\text{++}}$.

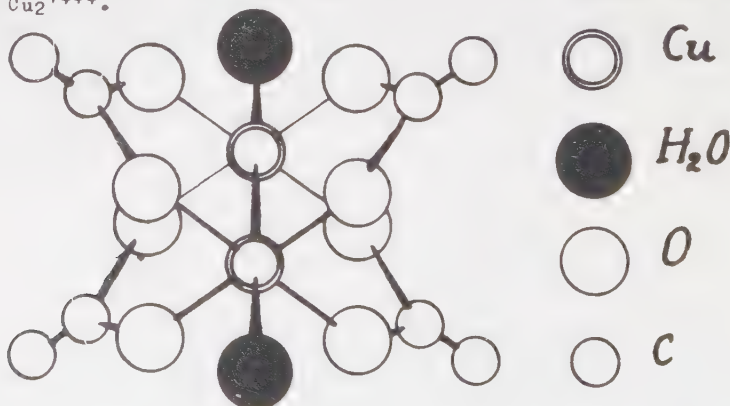


Figure 40.- Structure de l'acétate de cuivre monohydraté, d'après van NIEKERK et SCHOENING (74).- Etude aux rayons X.

Mais il faut alors modifier la formule donnant $\Delta\mu$ en fonction de la concentration. En effet, cette concentration, calculée à partir de la "molécule" Cu_2Ac_4 est deux fois plus petite que celle calculée à partir des molécules "normales" CuAc_2 . Les termes a et b doivent alors prendre les valeurs

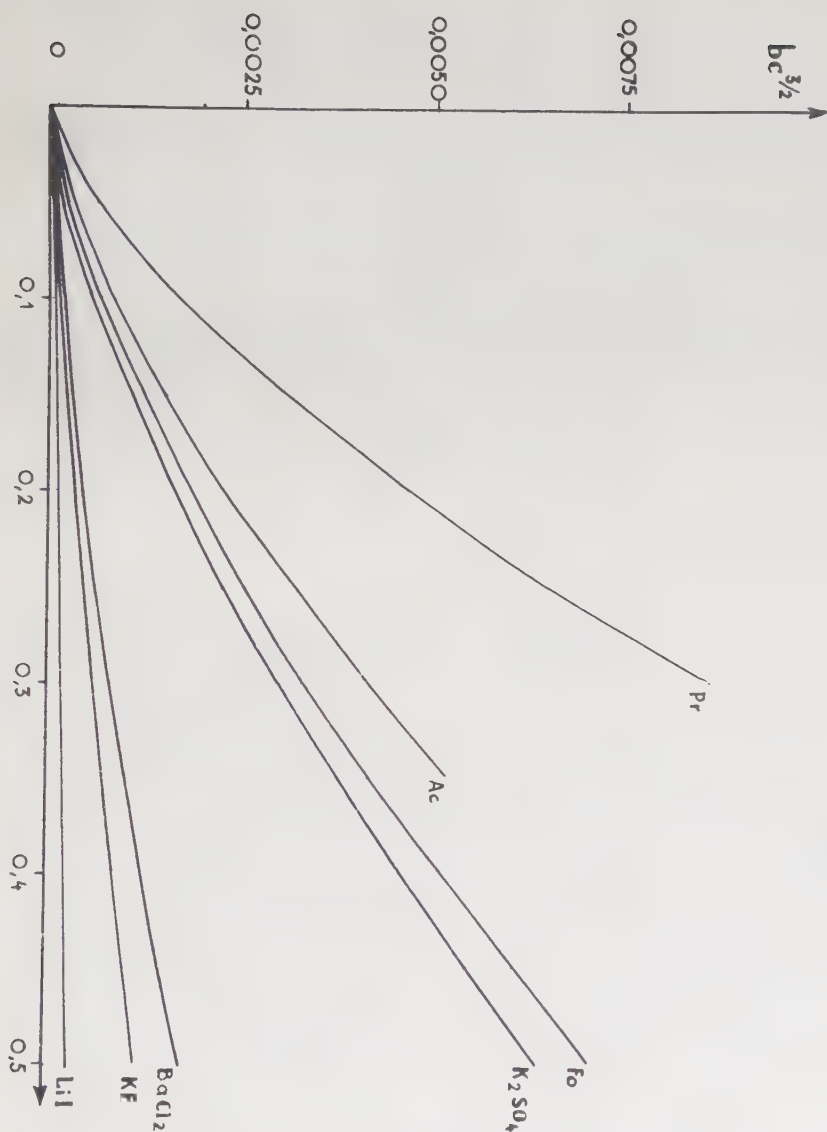


Figure 41. Valeurs de $bc^{3/2}$ en fonction de la concentration c , pour différents sels 1-1, 2-1 et 1-2, et pour les sels de cuivre étudiés: formiate, acétate et propionate.

$$a' = 2a$$

$$b' = 2^{3/2} b$$

soit, pour l'acétate, par exemple,

$$\Delta\mu = 0,23760 c - 0,07087 c^{3/2}$$

La répercussion sur φ_0 ne serait pas grande. Elle donnerait un volume molaire apparent limite

$$\varphi_0' = 2 \varphi_0$$

mais avec une masse molaire double, cela n'a rien d'étonnant. Cela pourrait peut-être expliquer l'écart obtenu par rapport à l'additivité, pour l'acétate, par la relation

$$\varphi_0(\text{Cu}_2^{+++}) \neq 2 \varphi_0(\text{Cu}^{++})$$

Il est bien probable que le propionate présente à l'état solide une structure voisine de celle de l'acétate (75, 155, 156)). La concordance des valeurs expérimentales et théoriques pour le volume apparent limite irait à l'encontre de l'inégalité ci-dessus. Peut-être y a-t-il encore d'autres phénomènes qui interviennent dans ce cas.

Pour expliquer la forte valeur du coefficient b' , il faut faire intervenir ici aussi le facteur de valence

$$w = \pi (4 \times 1^2 + 1 \times 4^2) = 10 \quad \text{d'où} \quad w^{5/2} = 31,60$$

On aurait

$$S_{\text{théor.}} = 1,36 \times 31,60 = 53,77$$

alors qu'on obtient pour l'acétate

$$S_{\text{expér.}} = 71,07$$

ce qui n'est pas une concordance plus mauvaise que celle qu'on trouve dans les valeurs expérimentales d'autres auteurs, pour des sels plus simples (voir HARNED et OWEN, réf.144).

Pour le formiate, on serait conduit à une valeur $S = 56,70$, ce qui constitue une concordance inespérée, mais on verra (chap.XI) qu'il faut faire intervenir, dans le cas du formiate, d'autres phénomènes chimiques.

Quant au propionate, il fournit alors une valeur $S = 147,0$ qui est également très éloignée de la valeur théorique.

En résumé, il n'est guère possible d'apporter, par les mesures de densité des solutions aqueuses, une conclusion positive au problème de l'état en solution des formiate, acétate et propionate de cuivre.

Tout au plus peut-on apporter une conclusion négative: il semble bien peu probable qu'il y ait beaucoup d'ions univalents cuprimono-carboxyliques $\text{Cu}(\text{RCOO})^+$, à côté d'ions carboxyliques $(\text{RCOO})^-$. Le formiate donne peut-être une certaine quantité d'ions Cu^{++} (comme on le verra plus loin (chap.XI) pour des raisons chimiques), mais les deux autres sels sont probablement dans un état plus complexe.

En tout état de cause, il faut mettre en relief la difficulté de telles mesures de densités avec des solutions qui ne sont pas très stables, et où l'hydrolyse peut, au bout d'un certain temps, apporter des perturbations considérables.

Chapitre IX

Densités des solutions ternaires

eau-acétate de cuivre-acide acétique

A notre connaissance, seul l'acétate de cuivre présente un intérêt industriel. Il peut être utile, en vue d'éventuelles applications analytiques, de déterminer les masses volumiques des mélanges ternaires eau-acétate de cuivre-acide acétique.

SIDGWICK et TIZARD (121) donnent les valeurs qu'ils obtiennent à 18°C; elles constituent deux ensembles de cinq valeurs; la teneur en acide libre est constante dans chacun d'eux, et la teneur en sel varie régulièrement.

Pour simplifier le tracé des courbes, on a réalisé des séries de mesures en maintenant constant, dans chaque série, le rapport (sel/acide libre). Soit en effet le triangle équilatéral qui représente la composition des mélanges ternaires; considérons en particulier le sommet relatif à l'eau (fig. 42).

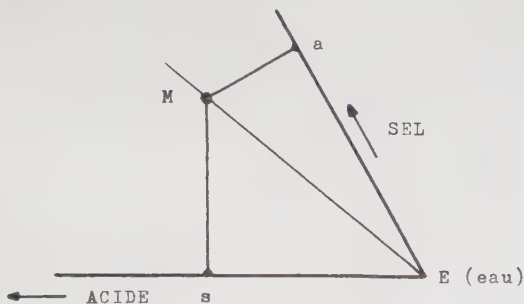


Figure 42.- Sommet relatif à l'eau du triangle des compositions d'un mélange ternaire eau-acétate de cuivre-acide acétique.

Soit un point M correspondant à un mélange ternaire déterminé. Le rapport (sel/acide libre) est égal à M_s/M_a . L'addition d'eau à un tel mélange ne va pas modifier ce rapport. On obtiendra donc, par dilution d'une solution initiale ternaire quelconque, des points alignés sur des droites telles que ME. Si l'on porte les masses volumiques suivant la direction perpendiculaire au plan du triangle des compositions, la surface (masse volumique; composition) sera coupée pour chaque rapport (sel/acide libre) fixé, par un plan vertical passant par l'arête verticale E. La courbe de section sera plane, et elle se projettera sur le plan des compositions suivant une droite telle que ME. Il sera plus commode, pour d'éventuelles interpolations, de se déplacer sur des droites cotées que sur des courbes quelconques. On pourra donc tracer facilement un réseau de courbes d'égale densité.

1.- Préparation des solutions.- On a préparé 3 solutions ternaires, en s'arrangeant pour diviser à peu près en 3 parties égales l'angle voisin du sommet E dans le triangle des compositions. Les solutions-mères sont presque saturées en acétate neutre. Le mode opératoire utilisé présente l'avantage de ne nécessiter qu'une analyse complète de chaque solution-mère, analyse qui donne l'acide total et le cuivre et qui permet de calculer l'acide libre, et par conséquent le rapport (sel/acide libre), en poids. Pour les 3 solutions utilisées, on a trouvé respectivement les valeurs

0,318

0,636

1,335

On a ensuite constitué des mélanges de ces solutions-mères avec

de l'eau distillée; ces mélanges, au nombre de 10, contenaient respectivement 10 %, 20 %, 90 %, 100 %, de solution-mère, le reste étant de l'eau pure. Les déterminations des masses volumiques ont été faites comme il a été indiqué au chapitre précédent.

Chaque solution a été analysée individuellement pour le cuivre, et l'acide libre en a été déduit par le calcul.

II.- Résultats expérimentaux.- Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 29.

Tableau 29.- Masses volumiques des solutions ternaires eau-acétate de cuivre-acide acétique, à 25°C.

$K_1=0,318$		$K_3=0,636$		$K_5=1,355$	
μ	sel et acide %	μ	sel et acide %	μ	sel et acide %
1,00147	0,407	1,00098	0,469	1,00065	0,488
	1,277		0,729		0,360
1,00576	0,835	1,00507	0,978	1,00397	0,972
	2,621		1,536		0,717
1,01015	1,272	1,00853	1,370	1,00725	1,416
	2,992		2,152		1,044
1,01035	1,289	1,00891	1,444	1,00799	1,511
	4,046		2,268		1,115
1,01455	1,711	1,01232	1,885	1,01141	2,028
	5,570		2,961		1,496
1,01822	2,067	1,01587	2,285	1,01461	2,454
	6,488		3,589		1,811
1,02268	2,498	1,02147	2,731	1,01851	3,009
	7,841		4,250		2,220
1,02685	2,878	1,02361	3,227	1,01990	3,538
	9,034		5,069		2,611
1,03131	3,360	1,02756	3,738	1,02557	4,038
	10,547		5,872		2,980
10,3443	3,72	1,03065	4,085	1,02863	4,581
	11,206		6,417		3,233
1,03499	3,738	1,03121	4,141	1,03242	4,976
	11,733		6,505		3,672
1,03925	4,153	1,03502	4,662	1,03246	5,016
	13,036		7,324		3,701

L'examen des valeurs obtenues a montré rapidement que leur nombre était insuffisant pour couvrir d'un réseau assez serré de points le triangle de compositions. On a donc préparé à ce moment quatre nouvelles solutions, avec des rapports (sel/acide libre) venant s'intercaler entre les rapports précédents, les premières solutions recevant alors les indices 1 3 5, et les nouvelles les indices 2 4 6 7. Les nouveaux rapports (sel/acide libre) valaient respectivement

0,471 0,797 1,884 4,114

Les nouvelles solutions ont été étudiées respectivement à 15°C, 25°C et 35°C. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 30.

L'ensemble des valeurs ainsi trouvées a été porté sur un graphique à grande échelle (papier millimétré 45 cm x 60 cm), en portant en abscisses les teneurs des solutions en sel en pourcents pondéraux (on a pris 100 mm pour 1 %); en ordonnées, on a porté les masses volumiques (100 mm pour 0,01 g/cm³).

Le résultat remarquable auquel on a été conduit est que chaque série de points d'une des colonnes des tableaux 29 et 30 forme un alignement quasi parfait. Ces droites sont reproduites dans les figures 43 et 44, où les numéros (de 1 à 7) se rapportent aux valeurs des rapports $K = (\text{sel/acide libre})$.

Tableau 30.- Masses volumiques des solutions ternaires eau-acétate de cuivre-acide acétique, à 15° 25° 35°

Rapport sel/acide	Sel %	Acide %	μ_{15°	μ_{25°	μ_{35°
$K_2=0,471$	0,392	0,832	1,00287	1,00067	0,99755
	0,738	1,567	1,00592	1,00385	1,00059
	1,112	2,360	1,00975	1,00719	1,00383
	1,430	3,036	1,01285	1,01026	1,00677
	1,807	3,836	1,01634	1,01359	1,01001
	2,208	4,688	1,01997	1,01704	1,01336
	2,620	5,563	1,02373	1,02062	1,01688
$K_4=0,797$	0,373	0,468	1,00282	1,00066	0,99762
	0,835	1,048	1,00589	1,00358	1,00041
	1,275	1,600	1,00948	1,00711	1,00391
	1,681	2,109	1,01271	1,01023	1,00696
	2,117	2,656	1,01625	1,01367	1,01027
	2,426	3,044	1,01875	1,01611	1,01261
	2,917	3,660	1,02280	1,01997	1,01634
	2,978	3,736	1,02611	1,02392	1,01943
	3,724	4,672	1,02910	1,02611	1,02220
$K_6=1,884$	0,474	0,251	1,00251	1,00036	0,99734
	0,912	0,484	1,00556	1,00338	1,00026
	1,389	0,736	1,00887	1,00667	1,00347
	1,791	0,954	1,01179	1,00947	1,00624
	2,260	1,200	1,01493	1,01263	1,00929
	2,671	1,418	1,01787	1,01545	1,01208
	3,104	1,648	1,02078	1,01830	1,01486
	3,590	1,906	1,02419	1,02164	1,01816
	3,978	2,112	1,02684	1,02421	1,02071
$K_7=4,114$	4,483	2,380	1,03027	1,02758	1,02400
	0,484	0,117	1,00265	1,00065	0,99739
	1,018	0,247	1,00582	1,00367	1,00056
	1,472	0,358	1,00886	1,00661	1,00350
	1,971	0,479	1,01205	1,00976	1,00654
	2,502	0,608	1,01512	1,01281	1,00963
	3,001	0,730	1,01866	1,01627	1,01297
	3,402	0,827	1,02067	1,01877	1,01544
	3,859	0,938	1,02410	1,02180	1,01839
	4,352	1,058	1,02749	1,02489	1,02142
	4,841	1,177	1,03074	1,02812	1,02462

Note: Pour $K_2=0,471$, par suite d'un incident en cours de manipulation, on a étudié seulement les solutions contenant jusqu'à 70 % de solution-mère et 30 % d'eau pure. On a cependant admis par analogie avec les autres solutions des conclusions identiques quant à la linéarité des masses volumiques en fonction du pourcentage pondéral de sel.

Sur la figure 43, on a tracé les droites (n°1 à 7) relatives aux solutions à 25°C; sur la figure 44, on a tracé les deux groupes de droites (n°2, 4, 6, 7) relatives aux températures de 15 et 35°C.

Pour les mélanges binaires eau-acide acétique et eau-acétate de cuivre, on a respectivement $K=0$ et $K=\infty$. Les valeurs des teneurs en acide acétique et en acétate de cuivre, respectivement, pour ces solutions extrêmes (valeurs qui se trouvent dans le tableau 32) ont été déterminées comme suit.

REDLICH et NIELSEN (129) ont étudié les mélanges eau-acide acétique et ont donné pour l'augmentation relative de masse volumique, au moyen du volume apparent φ de l'acide acétique, et de sa masse molaire M , la relation

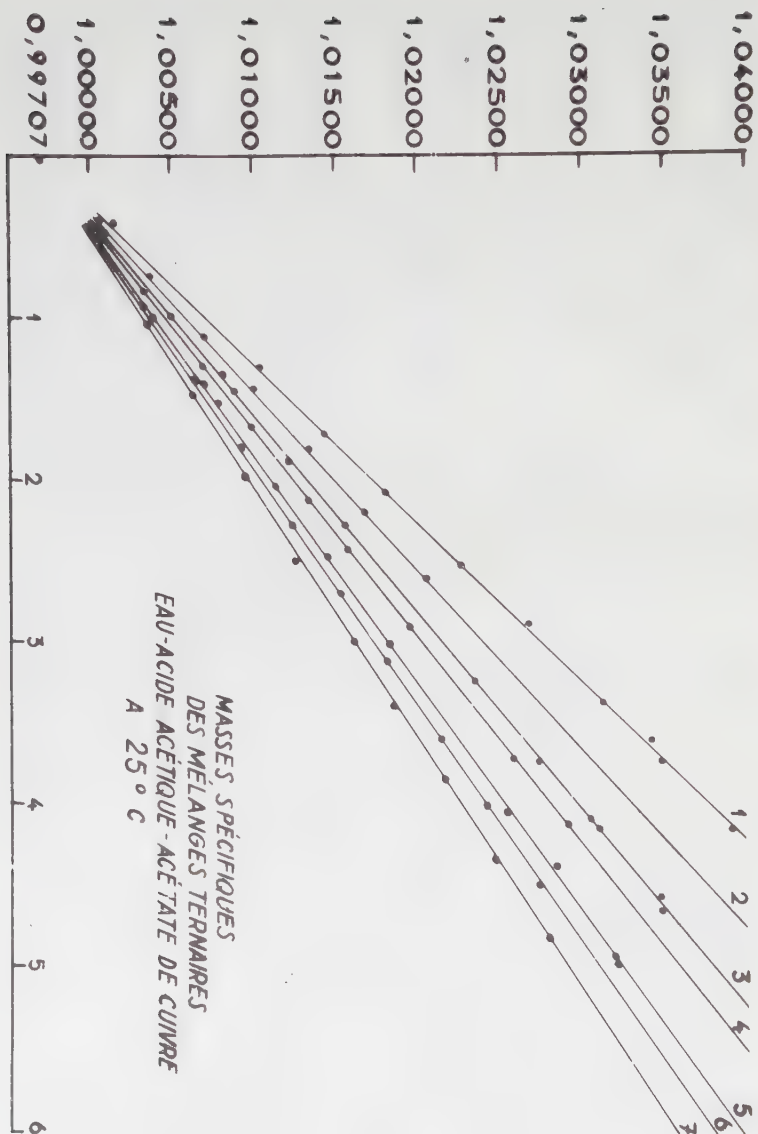


Figure 43

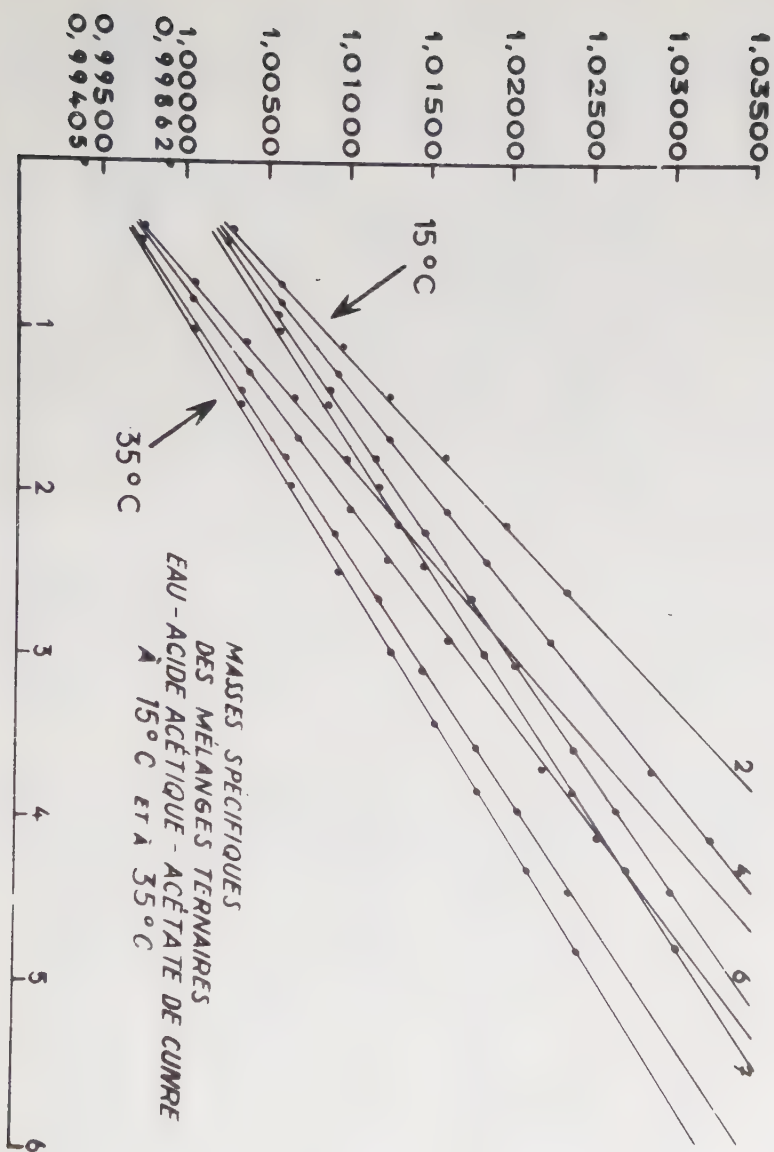


Tableau 31.- Composition des solutions ternaires eau-acétate de cuivre-acide acétique pour des masses volumiques arrondies à 15 et 35°C

μ	15°C				35°C			
	K ₂	K ₄	K ₆	K ₇	K ₂	K ₄	K ₆	K ₇
0,99950					<u>0,110</u> <u>0,233</u>	<u>0,128</u> <u>0,158</u>	<u>0,150</u> <u>0,079</u>	<u>0,162</u> <u>0,039</u>
1,00000	<u>0,082</u> <u>0,174</u>	<u>0,103</u> <u>0,129</u>	<u>0,111</u> <u>0,059</u>	<u>0,134</u> <u>0,032</u>	0,680 1,443	0,780 0,978	0,832 0,441	0,950 0,231
1,00050	0,620 1,316	0,720 0,903	0,830 0,440	0,902 0,219	1,252 2,658	1,435 1,800	1,640 0,870	1,740 0,422
1,00100	1,154 2,450	1,340 1,680	1,543 0,819	1,670 0,406	1,820 3,864	2,093 2,626	2,385 1,265	2,536 0,616
1,00150	1,690 3,588	1,962 2,461	2,275 1,207	2,450 0,595	2,400 5,095	2,750 3,450	3,143 1,668	3,333 0,810
1,00200	2,228 4,750	2,585 3,243	3,000 1,592	3,215 0,781	2,920 6,199	3,406 4,274	3,895 2,067	4,125 1,002
1,00250	2,760 5,660	3,205 4,021	3,720 1,974	3,987 0,969	3,546 7,528	4,061 5,095	4,635 2,460	4,920 1,195
1,00300	3,290 6,985	3,825 4,799	4,440 2,356	4,750 1,154	4,120 8,747	4,780 5,997	5,380 2,855	5,715 1,389
1,00350	3,520 8,110	4,450 5,583	5,153 2,735	5,520 1,341	4,687 9,951	5,360 6,725	6,130 3,253	6,500 1,579

Note: Pour chaque masse volumique arrondie, la ligne supérieure représente la teneur en sel, la ligne inférieure la teneur en acide, en pourcents pondéraux. Les valeurs soulignées sont peu précises par suite des difficultés de détermination sur le diagramme, même tracé à grande échelle. Il en est de même dans le tableau 32 pour les valeurs soulignées.

Tableau 32.- Composition des solutions ternaires à 25°C

μ	K ₀	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆	K ₇	K _∞
1,00000	0 <u>2,100</u>	<u>0,285</u> <u>0,896</u>	<u>0,325</u> <u>0,690</u>	<u>0,355</u> <u>0,558</u>	<u>0,380</u> <u>0,476</u>	<u>0,412</u> <u>0,304</u>	<u>0,439</u> <u>0,233</u>	<u>0,467</u> <u>0,099</u>	<u>0,465</u> 0
1,00050	0 5,76	0,774 2,434	0,880 1,868	0,965 1,517	1,020 1,279	1,113 0,821	1,165 0,618	1,240 0,263	1,300 0
1,00100	0 9,47	1,260 3,962	1,430 3,036	1,574 2,474	1,660 2,083	1,815 1,339	1,900 1,008	2,025 0,430	2,135 0
1,00150	0 13,25	1,750 5,503	1,972 4,186	2,182 3,431	2,298 2,883	2,518 1,858	2,630 1,395	2,800 0,594	2,980 0
1,00200	0 17,13	2,245 7,059	2,545 5,403	2,795 4,394	2,940 3,688	3,225 2,380	3,365 1,786	3,585 0,761	3,825 0
1,00250	0 21,16	2,737 8,609	3,085 6,549	3,405 5,353	3,580 4,491	3,930 2,900	4,100 2,175	4,370 0,928	4,665 0
1,00300	0 25,38	3,226 10,14	3,640 7,728	4,014 6,311	4,223 5,298	4,640 3,424	4,833 2,565	5,145 1,092	5,520 0
1,00350	0 29,09	3,715 11,68	4,130 8,768	4,620 7,254	4,866 6,105	5,348 3,944	5,565 2,953	5,930 1,259	6,370 0
1,00400		4,200 12,20	4,750 10,08	5,232 8,226	5,505 6,907	6,055 4,468	6,300 3,343	6,710 1,424	

Note: Il se peut que diverses valeurs de ce tableau ne correspondent pas à des solutions stables, mais à des solutions sursaturées, métastables. L'ensemble des courbes d'égale masse volumique doit évidemment être limité par l'isotherme relative à la température considérée.

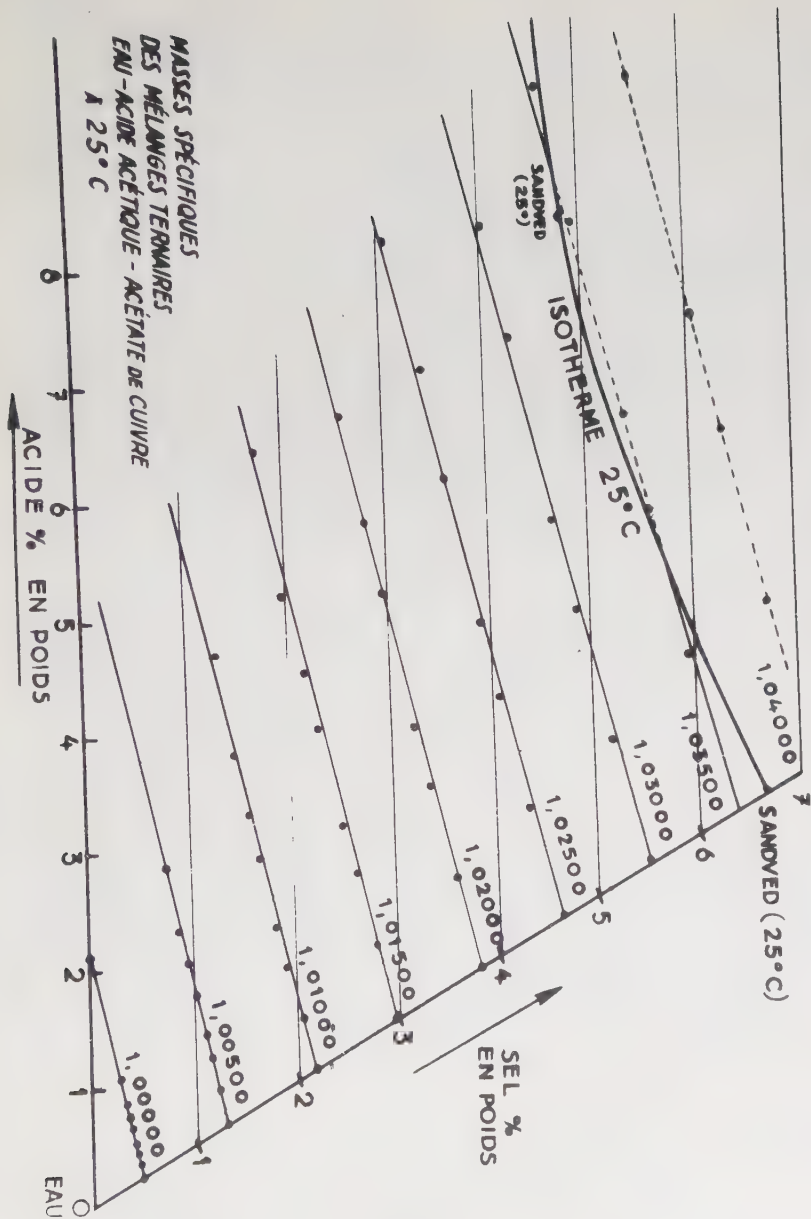


Figure 45

$$\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = m \frac{M - \mu_0 \varphi}{1000 + m \mu_0 \varphi} = m \frac{0,008364 - 0,000141425 m}{1 + 0,051538 m + 0,000141425 m^2}$$

(Dans le mémoire original, il s'est glissé une erreur d'impression, mais on a rétabli ici la formule correcte.)

On pourrait transformer cette relation en la rendant entière. On aurait alors une équation du second degré en m , dont la résolution permettrait de déterminer m en fonction de μ , pour des valeurs arrondies de cette grandeur. Mais les calculs seraient longs.

Les Tables critiques internationales (157) donnent les densités à 25°C pour chaque valeur entière du pourcent pondéral d'acide dans le mélange eau-acide acétique. Il suffit de tracer à grande échelle la courbe ainsi définie, et d'interpoler graphiquement pour les valeurs arrondies de la masse volumique.

De même, d'après les expériences rapportées au chapitre précédent, on peut recalculer les concentrations en pourcents pondéraux pour les solutions binaires eau-acétate de cuivre à 25°C. On interpole également pour des valeurs arrondies de la masse volumique.

Ces deux courbes auxiliaires (pratiquement des droites) n'ont pas été reproduites sur la figure 43, mais les valeurs numériques obtenues se trouvent dans le tableau 32, dans les colonnes K_0 et K_{∞} .

On peut alors lire sur les figures 43 et 44, tracées à grande échelle, les teneurs en sel des diverses solutions pour des valeurs arrondies des masses volumiques: 0,99950 1,00000 1,00050 1,00100 1,00150 Ces valeurs (peu précises pour les premières) permettent à l'aide des coefficients K , de calculer les teneurs en acide libre. C'est l'ensemble de tous ces nombres qui est rassemblé dans le tableau 32.

Il est alors facile de tracer sur un diagramme triangulaire (80mm pour 1 % en poids) les courbes d'égale masse volumique. La figure obtenue dans ces conditions a été partiellement reproduite dans la figure 45. On y a également représenté l'isotherme de 25°C, donnée par SANDVED (72).

Les courbes d'égale masse volumique sont pratiquement des droites. Celles-ci sont sensiblement parallèles. Par élévation de température, l'ensemble du réseau se déplace en s'éloignant du sommet E, et en tournant légèrement dans le sens des aiguilles d'une montre.

L'inclinaison des droites d'égale masse volumique sur les droites d'égale teneur en sel (horizontales dans la figure 45) est trop faible pour que l'on puisse utiliser un tel diagramme pour l'analyse complète d'un mélange ternaire eau-acétate de cuivre-acide acétique. On pouvait en effet envisager de faire un dosage du cuivre par électrolyse et calculer le pourcentage pondéral en sel; puis de déterminer la masse volumique de la solution ternaire. L'intersection des deux droites aurait donné, sur un diagramme à grande échelle, la composition du mélange ternaire, sans que l'on soit obligé de passer par la distillation de l'acide acétique, opération assez longue.

L'inclinaison trop faible des droites d'égale masse volumique ne semble pas pouvoir conduire à une précision suffisante.

T R O I S I E M E P A R T I E

Propriétés chimiques

-o-o-o-o-

Chapitre X

Action de l'eau sur les sels basiques

L'action de l'eau sur les sels basiques dépend d'un certain nombre de facteurs. Elle est en effet plus ou moins complète et plus ou moins rapide suivant le type de sel envisagé, suivant la nature de l'acide organique qui y est contenu, suivant la température, et, à un degré moindre, suivant la quantité d'eau présente.

La vitesse d'attaque des sels basiques dépend également de la grosseur des cristaux, c'est-à-dire qu'elle varie en général d'une préparation à une autre et que des résultats comparables entre eux ne peuvent être obtenus qu'en travaillant sur un même lot de produit. Ceci est particulièrement net pour l'acétate (1,3,2).

L'augmentation de la température a, comme dans l'immense majorité des cas rencontrés en chimie, une action fortement accélératrice. Ainsi, la décomposition du formiate (1,2,0), inappréciable au bout de plusieurs jours à la température ordinaire, est décelable au bout de 3 heures à 60°, et peut être facilement suivie en fonction du temps. D'un autre côté, la décomposition de l'acétate (1,2,0), que l'on peut suivre à 60°, est beaucoup trop rapide à 100° pour que l'on puisse faire des déterminations en fonction du temps.

Certains sels [formiates (2,1,2) et (1,1,0); acétates (2,1,5) et (1,1,5); propionates (2,1,3) et (1,1,5)] sont décomposés si rapidement par l'eau qu'il n'est pas possible de les laver avec ce liquide et qu'on doit, pour les débarrasser des eaux-mères qui les imprègnent les laver avec d'autres liquides, alcool, par exemple.

Il ne semble y avoir que le formiate (1,3,0) qui soit stable au contact de l'eau, qui résiste, à la température ordinaire ou à 60°, à un séjour prolongé dans l'eau distillée. C'est le seul qui se rapproche ainsi des sels minéraux correspondants.

A.- Formiates basiques de cuivre.

I.- Formiate basique (2,1,2).- La première préparation de ce sel a été entièrement détruite au cours du lavage à l'eau, comme on l'a déjà indiqué. Les cristaux, bleu vif, donnent, au contact de l'eau, une solution bleue et un précipité vert jaunâtre de sel plus basique, qu'on représentera par (1,y,0), les formiates basiques connus, sels (1,2,0) et (1,3,0), étant anhydres. Quant au formiate neutre en solution, il est probable que ses ions cuivre sont hydratés, mais on ignore à quel degré, et on peut convenir de le représenter par le symbole du sel anhydre.

On peut donc écrire symboliquement



Il suffit pour cela d'écrire qu'il y a conservation respectivement pour le formiate neutre et pour l'hydroxyde de cuivre. Les formiates basiques connus (où y est égal à 2 ou 3) sont assez stables en présence d'eau pour qu'on puisse séparer la partie soluble et le résidu insoluble, et y déterminer séparément le cuivre.

On remarquera que les 3y atomes de cuivre du sel (2,1,2) initial fourniront (1+y) atomes au sel insoluble et (2y-1) atomes à la solution. On pourra poser

$$\alpha = (\text{Cu insoluble})/(\text{Cu soluble}) = (y+1)/(2y-1)$$

Inversement on en tire

$$y = (\alpha + 1)/(2\alpha - 1) \quad \text{et} \quad y' = -3/(2\alpha - 1)^2 < 0$$

Diverses expériences ont été effectuées à la température ordinaire, à l'étuve à 60° ou à l'ébullition, avec des quantités d'eau variables, fixées suivant les cas à 25 50 100 ou 150 cm³ par gramme de sel. Il y a quelque chose d'arbitraire dans ce choix, puisqu'il ne tient pas compte de la masse molaire du sel, ni de la concentration finale en sel soluble, mais c'est un moyen commode pour l'ensemble des sels étudiés, de préparer divers mélanges, après pesée du sel, en ajoutant simplement l'eau avec une burette graduée.

La durée des expériences elles-mêmes était variable. A la fin de chacune d'elles, l'ensemble était filtré sur verre fritté, le résidu solide lavé avec soin, et le cuivre déterminé dans la solution et le résidu insoluble.

Les expériences effectuées dans une première série, destinée à étudier le comportement général du sel (2,1,2), ont conduit à des valeurs variables de y , comprises entre 2 et 3, et trop éloignées de l'une et l'autre valeur pour qu'on puisse attribuer l'écart aux seules erreurs expérimentales au cours du dosage. On a remarqué d'ailleurs que le sel, en cristaux de quelques dixièmes de millimètre, est attaqué difficilement. Les cristaux semblent protégés, au moins un certain temps, par la couche de sel basique qui se forme sur eux.

On a donc dû prendre des précautions spéciales, et tout d'abord, l'ensemble du sel a été pulvérisé finement et tamisé.

Des expériences ont donc été effectuées à la température ordinaire, avec ou sans agitation. Dans ce dernier cas, l'action de l'eau est beaucoup plus lente. On a opéré à 60° avec agitation intermittente. Les durées nécessaires pour porter l'eau à l'ébullition ont été de l'ordre de 3 minutes, et la durée d'ébullition elle-même de 2 minutes. La transformation complète du sel basique bleu est très rapide à 100°.

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le tableau 33.

Tableau 33

Température	Ambiante		Etuve à 60°		Ebullition			
Durée	16 h	16 h	16 h	24 h	2 min	2 min	2 min	2 min
Sel (g)	1,1988	1,1363	1,0272	1,0018	0,9589	1,0149	1,0018	1,0787
Cu insol.	0,2361	0,2421	0,2193	0,2135	0,1976	0,2284	0,2408	0,2569
Cu sol.	0,2784	0,2884	0,2243	0,2172	0,2097	0,2067	0,1907	0,2073
α	0,8480	0,8398	0,9777	0,9829	0,9423	1,1059	1,262	1,239
y	2,65	2,87	2,07	2,05	2,19	1,74	1,48	1,51
Eau	50 centimètres cubes par gramme de sel dans tous les cas							

De ce tableau, il résulte que la décomposition par l'eau du formiate (2,1,2) ne conduit pas à une réaction et à un produit uniques. Des analyses ont été effectuées dans plusieurs cas sur le produit final de la réaction. Un sel vert jaunâtre pâle, obtenu à froid avec une quantité d'eau de 50 cm³ par gramme de sel initial, a donné une teneur en cuivre de 55,85 %, intermédiaire entre celles des formiates (1,2,0) et (1,3,0), respectivement 54,66 et 56,95 %. Un sel vert jaunâtre foncé, obtenu à 60° avec 25 cm³ d'eau par gramme de sel initial, contenait 54,72 % de cuivre, et était constitué par du sel (1,2,0) pur. A l'ébullition, on obtenait toujours des sels vert jaunâtre clair.

La décomposition par l'eau du formiate (2,1,2) semble donner comme produit primaire et principal le sel basique (1,3,0), qui peut, localement, se transformer en partie en sel (1,2,0), au contact d'une solution concentrée de formiate neutre, celle-ci pouvant provenir du manque d'agitation du milieu. La transformation en sel (1,2,0) est plus rapide à 60°, et surtout avec assez peu d'eau (25 cm³ par gramme) mais à 60°, et surtout à l'ébullition, peuvent s'ajouter des phénomènes d'hydrolyse de la solution, qui augmentent la proportion de sel insoluble, et par conséquent le rapport α précédent. La conséquence en est une diminution de la valeur numérique de y , qui est une fonction décroissante de α . Cette quantité peut même devenir inférieure à 2,

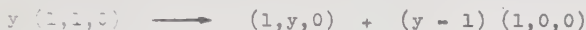
sans que cela implique l'existence d'une espèce chimique nouvelle.

On a pensé en effet à un moment donné à la possibilité d'avoir $y = 1,5$ (avec $x = 1$): on aurait eu alors un sel du type $(2,3,z)$, mais celui dont la teneur en cuivre aurait été la plus forte, c'est-à-dire le sel $(2,3,0)$, n'aurait contenu que 52,96 % de cuivre, et les analyses effectuées sur des produits séchés ont toujours donné des teneurs en cuivre comprises entre celles qui correspondent aux sels $(1,2,0)$ et $(1,3,0)$, nettement supérieures à celle calculée pour un éventuel sel $(2,3,0)$.

Ainsi, on peut donc éliminer l'hypothèse de la formation, dans ces conditions, d'un nouveau sel, et on peut rendre compte des valeurs faibles de y (inférieures à 2) en admettant une hydrolyse partielle du sel passé en solution, surtout à l'ébullition.

On admet également que la décomposition du sel $(2,1,2)$ peut se faire suivant une réaction complexe, conduisant à un mélange de sels basiques.

II.- Formiate basique $(1,1,0)$.— Le formiate $(1,1,0)$ a été étudié de la même façon. Sa décomposition par l'eau est beaucoup plus rapide encore que celle du sel $(2,1,2)$. Il donne également un sel plus basique, vert jaunâtre et on peut également écrire la réaction symbolique



On a mesuré

$$\alpha = (\text{Cu insoluble})/(\text{Cu soluble}) = (y+1)/(y-1)$$

d'où

$$y = (\alpha + 1)/(\alpha - 1) \quad \text{et} \quad y' = -2/(\alpha - 1)^2 < 0$$

On a opéré aussi bien à la température ordinaire qu'à l'étuve à 60° ou à l'ébullition dans l'eau. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 34.

Tableau 34

Température	Ambiante	60°C	Ebullition
Quantité d'eau	25 cm ³ /g	25 cm ³ /g	25 cm ³ /g
Durée	2 h $\frac{1}{2}$	30 min	Qques secondes
Cu insol.(g)	0,4478	0,5135	0,5559
Cu sol.(g)	0,2242	0,2353	0,2449
α	1,997	2,182	2,269
y	3,006	2,691	2,576

On voit qu'à la température ordinaire, on obtient sans aucun doute possible un résidu de sel basique $(1,3,0)$. Dans une expérience particulière, le sel vert jaunâtre, bien lavé, a été séché, pesé et analysé. On y a trouvé une teneur en cuivre de 56,61 %, alors que la teneur calculée pour le sel $(1,3,0)$ est de 56,95 %.

Les résultats différents obtenus à des températures plus élevées peuvent s'interpréter de 2 façons. Il a pu se faire une certaine quantité de sel $(1,2,0)$. En effet, y est une fonction décroissante du rapport α . Ce sel a pu se faire directement ou par passage par l'intermédiaire du sel $(1,3,0)$, et action ultérieure de la solution de sel neutre. Ou bien, il a pu se produire une hydrolyse partielle à chaud du sel soluble lui-même. Aucune analyse de vérification n'a été faite. Les réactions ne semblent pas quantitatives à chaud, ou du moins plusieurs types de réactions concomitantes sont possibles. Le microscope ne permettrait pas de différencier de très fins cristaux des sels $(1,2,0)$ et $(1,3,0)$, et par conséquent de vérifier quel est celui des deux processus précédents qui doit être tenu pour responsable de l'augmentation de la quantité de cuivre dans le résidu.

On a cependant essayé d'obtenir le sel $(1,2,0)$ seul, à froid. On a mis pour cela beaucoup moins d'eau par rapport au sel basique (respectivement 4,4 et 2,6 cm³ d'eau par gramme de sel). On a analysé sé-

parément pour le cuivre la poudre insoluble vert jaunâtre foncé obtenue, et la solution de formiate, après un séjour identique dans des pèse-filtres bouchés. Le tableau 35 donne les résultats obtenus dans ces conditions.

Tableau 35

Température	Ambiante	Ambiante
Eau	4,4 cm ³ /g	2,6 cm ³ /g
Durée	3 jours	3 jours
Cu insol.(g)	0,5686	0,4979
Cu sol.(g)	0,2213	0,1783
α	2,569	2,792
γ	2,274	2,116

On constate ainsi expérimentalement qu'on peut se rapprocher fortement du sel (1,2,0), en diminuant beaucoup la quantité d'eau utilisée. Mais il est certain que la transformation ne se fait pas directement du sel (1,1,0) au sel (1,2,0). Au contraire, on passe par le sel (1,3,0), sur lequel réagit à nouveau, en solution suffisamment concentrée, le sel soluble libéré. Il est possible que la réaction n'ait pas été terminée au bout de 3 jours. Elle l'aurait été, à peu près certainement, à l'étuve à 60°C.

III.- Formiate basique (1,2,0).- Ce sel s'est révélé comme résistant bien, à froid, à l'action de l'eau, même au bout de plusieurs jours, et on a pu le croire très stable vis-à-vis de l'eau. En réalité, lorsqu'on l'a porté à 60°, on s'est aperçu que sa décomposition, sans être très rapide, était cependant appréciable, et qu'on pouvait la suivre en fonction du temps.

Le mode opératoire suivi dans cette étude a été également appliqué à d'autres sels.

Dans des erlenmeyers de 100 cm³, on pèse exactement environ 1 g de sel basique sec, que l'on additionne de 50 fois son poids d'eau pure (avec une burette graduée). On introduit dans le récipient quelques morceaux d'agitateur ou des billes de verre, dans le but de détacher éventuellement des parois le sel basique, ou de briser les agglomérats de cristaux. On porte à l'étuve à 60° et on laisse séjourner un temps plus ou moins long, fixé d'avance. On retire à ce moment l'erlenmeyer et on le refroidit rapidement. On sépare sur verre fritté la partie liquide contenant le sel soluble du résidu insoluble de sel basique. On détermine le cuivre soluble et le cuivre insoluble. (Leur somme permet chaque fois un contrôle analytique.)

Supposons que le formiate (1,2,0) se décompose en un formiate encore plus basique (1,y,0) et du sel neutre soluble. On peut encore écrire



On pourrait en tirer le rapport α défini comme ci-dessus par le rapport du cuivre insoluble au cuivre soluble. Mais à l'instant origine, la quantité de cuivre soluble étant nulle, ce rapport serait infini, et il est préférable de définir un nouveau rapport β , par la relation

$$\beta = (\text{Cu soluble})/(\text{Cu total}) = (y-2)/3y$$

On voit facilement que l'on a

$$\beta = 1/(1 + \alpha) \quad \text{et} \quad \alpha = (1 - \beta)/\beta$$

Le rapport β part donc de zéro et croît en fonction du temps, à mesure que le sel se décompose. Le tableau 36 et la figure 46 donnent les résultats obtenus dans cette étude.

Il était initialement prévu de prendre comme intervalle de temps entre chaque mesure une durée de 3 heures, qui semblait suffisante pour permettre de mettre en évidence des différences d'une mesure à l'autre. La figure 46 montre qu'il en est bien ainsi au début, soit

Tableau 36

Durée	Cu sol./Cu total	Durée	Cu sol./Cu total	Durée	Cu sol./Cu total
3 h	0,20 %	27 h	6,02 %	63 h	6,61 %
6 h	1,15	30 h	4,20	69 h	6,45
9 h	1,76	39 h	5,02	72 h	7,01
12 h	2,50	42 h	7,39	75 h	8,57
15 h	2,81	45 h	5,42	81 h	7,14
18 h	3,86	48 h	5,96	93 h	7,88
21 h	4,35	51 h	5,00		
24 h	5,43	60 h	7,46		

pour une durée totale de l'ordre d'un jour. Mais on s'est vite aperçu qu'il y avait bien des irrégularités.

Pendant toute la première période (1 jour environ), les valeurs obtenues pour le rapport $\frac{\text{Cu sol.}}{\text{Cu total}}$ s'alignent convenablement sur une droite, qui, à vrai dire, semble ne pas passer par l'origine. Il faut admettre un certain retard dans le démarrage de la réaction, retard dû à la nécessité d'amener le vase à réaction jusqu'à la température de l'étuve. La vitesse d'attaque est ensuite constante, indépendante de la concentration de la solution en sel de cuivre. On peut admettre alors que la réaction se fait par la surface extérieure des grains de sel basique, d'aire totale pratiquement constante.

On constate d'autre part, après une journée de contact environ, que le sel s'agglomère plus ou moins fortement, et qu'il apparaît quelques points noirs (oxyde CuO ?). A partir de ce moment, la régularité observée précédemment ne persiste plus. Il est très probable qu'il faut alors faire intervenir d'autres facteurs, en particulier l'hydrolyse possible du sel déjà passé en solution.

Devant les irrégularités observées, et à cause de l'impossibilité de réaliser une agitation continue, les expériences n'ont pas été poussées plus loin. On a conservé dans le tableau 36 toutes les valeurs obtenues expérimentalement, précisément pour mettre en évidence la modification d'allure du phénomène.

B.- Acétates basiques de cuivre.

I.- Acétate basique (1,3,2). - Dans le cas des acétates, nous ne suivrons pas le même plan que pour les formiates. En effet, le sel le plus basique que nous ayons obtenu, l'acétate (1,3,2), n'est pas stable en présence d'eau, ni à froid, ni à chaud, et il nous a semblé préférable d'étudier ce sel le premier, pour pouvoir expliquer ensuite le comportement des autres sels.

PROUST (100) trouve que "l'acétate au minimum d'acide" [sel (1,3,2)] donne dans l'eau à l'ébullition un résidu noir d'oxyde. Cependant, il semble se contredire plus tard (101), quand il dit: "...ce sel... sur lequel l'eau bouillante n'a pas la plus légère action...". Il faut interpréter cette dernière phrase en admettant un temps de contact assez court avec l'eau bouillante.

PHILLIPS (91) a observé l'action lente de l'eau et le noircissement du sel, mais il avoue ignorer si la décomposition est totale, ou bien s'il obtient un autre sous-sel.

BERZELIUS (22) a remarqué lui aussi que le sel (1,3,2) (bien qu'il n'ait pas reconnu explicitement ce sel et n'en ait pas connu la nature exacte) était décomposé par l'eau; et cela, à une température d'autant plus basse que la quantité d'eau utilisée était plus grande. Il pense que les produits de décomposition sont l'acétate neutre, qui passe en solution, et un acétate surbasique $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 48 CuO , insoluble, brun noir.

ROUX (99) a fait des observations analogues, mais, d'après cet auteur, le sel surbasique aurait pour formule $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 24 CuO (on verra également à ce sujet BERZELIUS (158)).

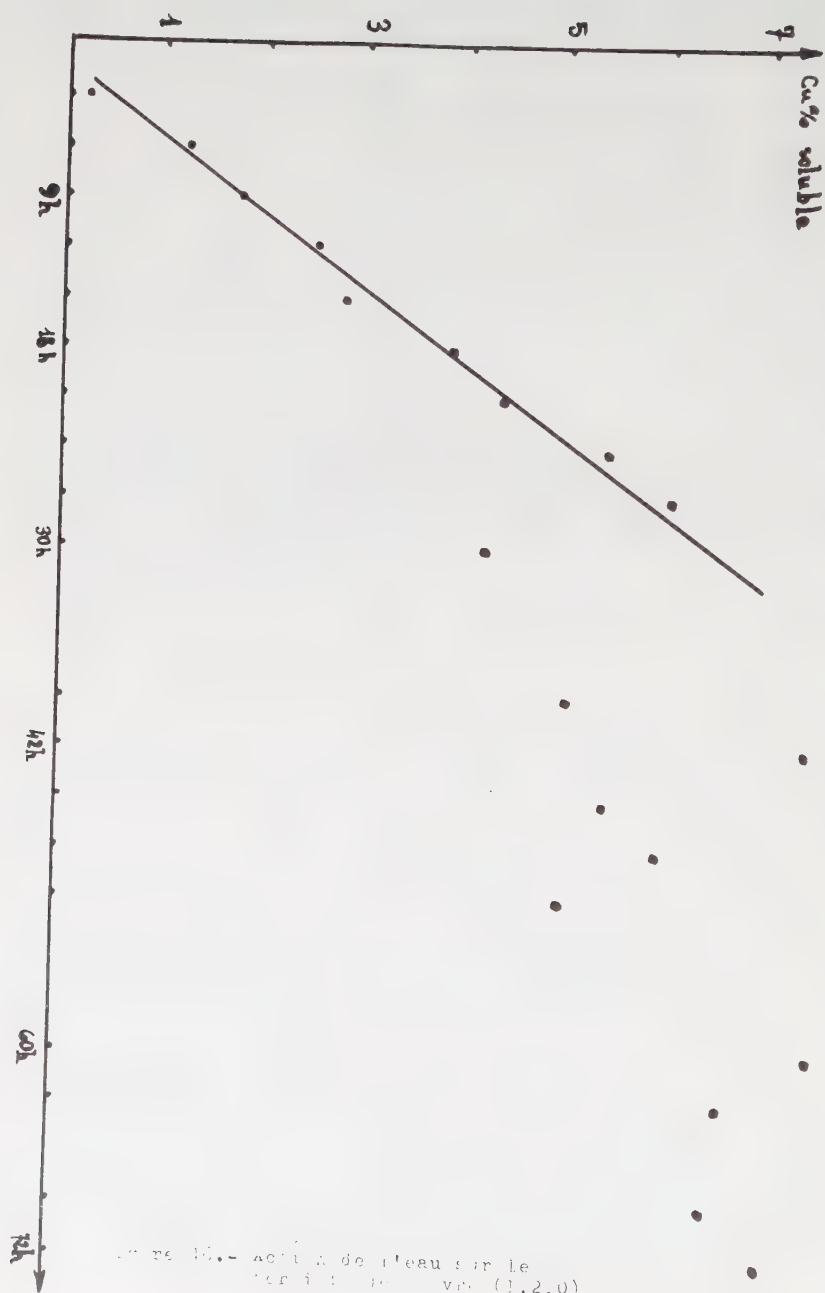


Figure 10. - Action de l'eau sur le
verre (1,2,0)

Ch.X

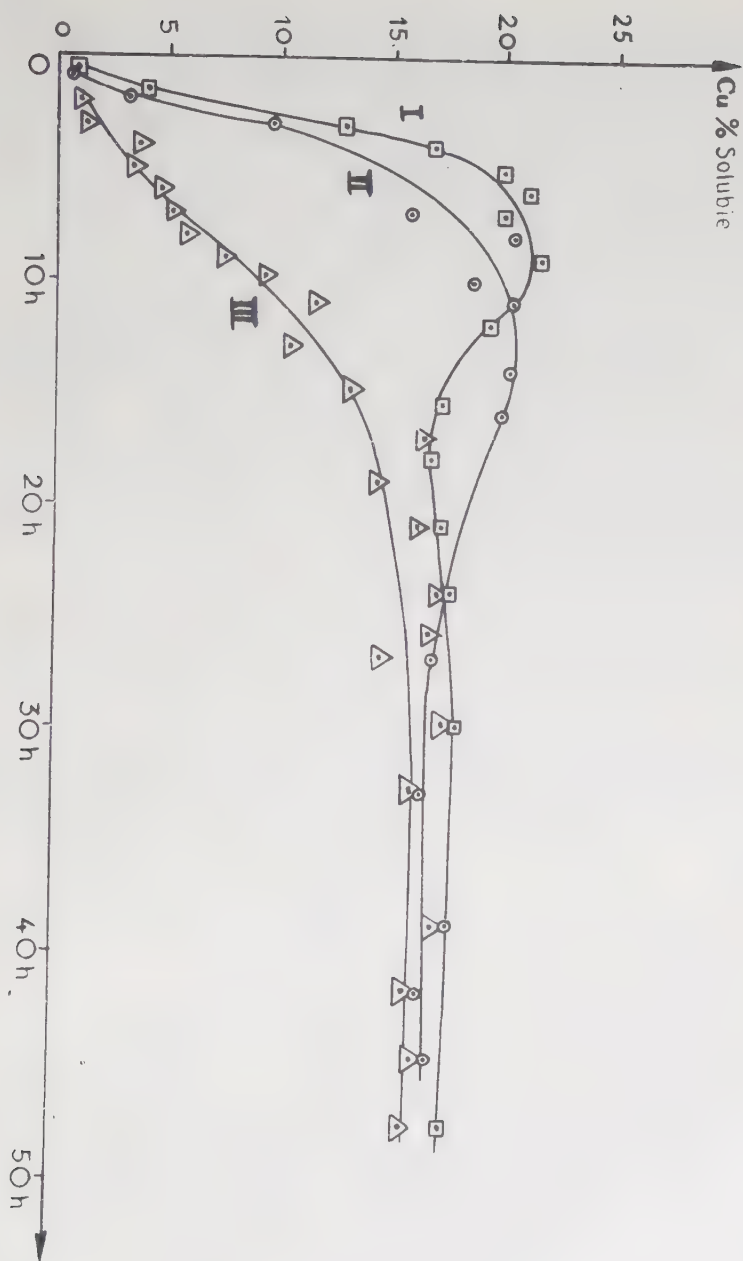


Figure 47.- Action de l'eau sur l'incertite (I, II, III).

Des essais systématiques, analogues aux précédents, ont été faits sur 3 lots de sel (1,3,2). Les deux premiers ont été obtenus en traitant par l'ammoniaque à froid une solution saturée de sel neutre selon le procédé n°3 de BERZELIUS (voir p.37). Le sel se présente dans les deux cas sous forme d'une poudre très fine; on ne peut distinguer au microscope la forme des cristaux. Le 3ème lot a été préparé suivant une méthode particulière: dissolution d'acétate neutre dans l'ammoniaque sans grand excès, à froid, puis addition d'une égale quantité de solution neutre (procédé personnel: chap.III, p.43). Le sel se présente alors en amas quasi sphériques de cristaux en forme d'écaillles, c'est-à-dire en cristaux beaucoup plus gros, discernables au microscope d'une façon individuelle.

Les formules proposées par BERZELIUS et par ROUX pour le sel surbasique paraissent bien compliquées et on peut penser que le produit obtenu est constitué d'oxyde noir, provenant éventuellement d'hydroxyde, plus ou moins déshydraté, ou provenant directement de la décomposition du sel (1,3,2), et ayant adsorbé une certaine quantité de sel neutre, ceci pour expliquer la présence de carbone dans ce résidu final. On n'a jamais fait aucune analyse détaillée de ce résidu, mais des analyses ont été faites du produit noir analogue, obtenu par action d'ammoniaque à chaud et en excès sur une solution d'acétate. Les analyses, comme celles de ROUX, montrent la présence de carbone, mais encore une fois, nous ne croyons pas pouvoir suivre cet auteur et BERZELIUS lorsqu'ils écrivent des formules aussi compliquées pour le sel-disant sel surbasique.

En supposant que le résidu noir soit de l'oxyde cuivrique, le sel (1,3,2) devrait conduire aux valeurs

$$\alpha = 3$$

$$\beta = 1/4 \text{ ou } 25 \%$$

Le tableau 37 et les courbes de la figure 47 résument les résultats obtenus à l'étuve à 60°.

Tableau 37

Durée	Cu soluble / Cu total en %			Durée	Cu soluble / Cu total en %		
	n°1	n°2	n°3		n°1	n°2	n°3
2/4 h	1,00			15 h			13,07
1 h		0,60	0	15h1/2	17,18		
1h1/2	4,05			16 h	(18,00)	18,87	
2 h		3,15	1,10	17 h			16,49
3 h	12,87	3,15	1,29	18 h	16,71		
4 h	16,82		3,62	19 h			14,41
5 h	19,96		3,32	21 h	17,21		16,34
6 h	21,06		4,60	24 h	17,57		17,02
7 h	19,88	15,74	5,01	26 h	16,80		
8 h	(18,41)	20,50	5,66	27 h		16,86	14,52
9 h	21,62		6,41	30 h	17,88		17,42
10 h	(18,87)	18,52	9,20	33 h		16,40	15,91
11 h		20,50	11,91	39 h		17,56	16,90
12 h	18,50			42 h		16,34	15,83
13 h	(18,47)		10,32	45 h		16,69	16,08
14 h	(17,10)	20,12		48 h	17,38		15,54

Les valeurs entre parenthèses de la 2ème et de la 6ème colonnes se rapportent à une troisième préparation de très fins cristaux. Comme l'ensemble des points expérimentaux ne donnait pas une courbe régulière unique, c'est à ce moment qu'on a eu l'idée de grouper ensemble les points se rapportant à une même préparation, et qu'on a décidé d'étudier un sel en cristaux plus gros.

On remarquera en premier lieu la différence considérable dans les vitesses de décomposition des cristaux très fins d'une part, et des cristaux plus gros, d'autre part. Les agglomérats quasi sphériques du 3ème lot de produit sont moins facilement attaqués que les cristaux très fins des autres lots. La vitesse d'attaque est fortement

influencée par la surface totale du produit.

Les courbes I et II ont été tracées comme tangentes à l'axe des temps à son origine. Il n'est pas douteux que se fait sentir ici l'influence du temps nécessaire pour échauffer le vase à réaction et son contenu depuis la température ambiante jusqu'à la température de l'étuve.

Les courbes I et II présentent chacune un maximum, très aplati, qu'on ne retrouve pas sur la courbe III. Cela signifie que du sel, passé en solution, se retrouve ensuite dans le précipité d'oxyde. Le phénomène peut être dû soit à une hydrolyse du sel passé en solution, soit à une adsorption sur l'hydroxyde ou l'oxyde insoluble. On remarque qu'on n'obtient pas en solution la quantité de cuivre attendue, soit 25 % du total. L'écart semble un peu grand pour être expliqué par l'adsorption seule. Des expériences faites avec l'acétate neutre seul montrent que celui-ci, en solution dans l'eau à 60°C, se décompose partiellement. Des essais faits avec les proportions d'eau et de sel neutre qu'on devrait trouver finalement avec le sel (1,3,2) (c'est-à-dire 127,8 g d'eau par gramme d'acétate monohydraté) donnent respectivement au bout de 40 heures

22,83 12,43 11,62 16,79 % (moyenne: 15,91 %)

de cuivre insolubilisé par rapport au cuivre total introduit. On est loin de la proportion que l'on trouve avec le sel (1,3,2).

En effet, la limite de décomposition observée, à peu près la même quelle que soit la finesse du produit utilisé, correspond à 16-17 % de cuivre total passé en solution. Il semble que le tiers environ du cuivre soluble attendu ait disparu de la solution. Ceci ne saurait correspondre à aucune des formules de BERZELIUS ou de ROUX pour un sel surbasique. Il y aurait, d'après nos données expérimentales, un atome de cuivre provenant du sel soluble pour 9 sous forme d'hydroxyde ou d'oxyde, dans un prétendu "sel surbasique". Il est préférable d'interpréter cette quantité de cuivre soluble inférieure à la théorie par l'hydrolyse, d'autant plus que des expériences directes en ont montré la possibilité, hydrolyse qui peut d'ailleurs être favorisée par la présence de l'oxyde précipité.

Il reste à voir si la limite atteinte varie avec la quantité d'eau employée. Pour cela, on a pris 1 g d'acétate (1,3,2) en fins cristaux et sous forme d'agglomérats sphériques, et on a ajouté dans l'erlenmeyer 25 50 ou 100 g d'eau, respectivement, par gramme de sel basique. Les vases à réaction ont été portés à l'étuve à 60°, et tous retirés après un séjour de 40 heures. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 38.

Tableau 38

Quantité d'eau p.gramme de sel	Cristaux fins Cu sol./Cu total	Cristaux grossiers Cu sol./Cu total
25 cm ³	18,60 %	19,04 %
50	18,67	18,25
100	18,25	17,68

La quantité d'eau employée ne semble pas avoir un effet très marqué sur la limite de décomposition.

On n'a pas fait d'expériences systématiques à la température ordinaire. Celles-ci montreraient sûrement une action plus lente. Mais ce qu'on a remarqué souvent au cours de ce travail, c'est que des préparations de sel (1,3,2) formées de cristaux extrêmement fins, colmatant fortement un verre fritté n°4, semblaient être décomposées plus rapidement par l'eau froide que des préparations plus grossières. C'est le même phénomène qu'à chaud.

Ce que l'on doit surtout retenir de ces expériences, c'est que l'acétate (1,3,2), contrairement au formiate (1,3,0) et aux sels minéraux du type (1,2), est peu stable en présence d'eau, surtout à chaud; on ne devra pas s'étonner, dans l'étude des autres acétates

basiques, de n'avoir pas de réaction quantitative de décomposition par l'eau, puisqu'on n'arrive pas à un sel basique stable.

II.- Acétate basique (1,2,0).- A l'étuve à 60°, l'acétate (1,2,0) se décompose rapidement en présence d'eau, pour donner tout d'abord le sel (1,3,2) et de l'acétate neutre soluble. Puis, l'action de la température et de l'eau continuant, c'est le sel (1,3,2) qui est attaqué à son tour. Il n'est d'ailleurs pas possible de séparer ces deux réactions. La décomposition du sel (1,2,0), pour rapide qu'elle soit, ne l'est cependant pas assez pour être totale avant que le sel (1,3,2) soit lui-même attaqué.

Le tableau 39 et la courbe de la figure 48 résument les résultats expérimentaux obtenus.

Tableau 39

Durée	Cu sol./cu total	Durée	Cu sol./Cu total	Durée	Cu sol./Cu total
1 h	7,95 %	8 h	22,64 %	24 h	24,81 %
2 h	10,56	9 h	24,25	27 h	25,04
3 h	12,04	10 h	27,34	30 h	25,29
4 h	14,81	15 h $\frac{1}{2}$	28,87	35 h	25,47
5 h	16,35	16 h	29,21	40 h	23,00
6 h	20,88	18 h	26,41	45 h	23,85
7 h	18,01	21 h	25,36	50 h	24,13

L'allure de la courbe est assez analogue à celle obtenue avec le sel (1,3,2). Peut-être y a-t-il au début une montée plus rapide, correspondant à une stabilité du sel (1,2,0) encore plus faible que celle du sel (1,3,2).

On s'attendrait à trouver un tiers (ou 33,3 %) du cuivre total en solution, si la décomposition se faisait en sel soluble et hydroxyde ou oxyde, comme la formule symbolique (1,2,0) le laisse prévoir. Or, on ne trouve après un temps suffisant guère plus de 25 % du cuivre total sous forme soluble. Là encore, il faut faire intervenir soit l'hydrolyse du sel soluble, soit l'adsorption par l'hydroxyde ou l'oxyde noir de cuivre; ou plutôt, il faut faire intervenir à la fois ces deux phénomènes, chacun pour sa part, avec peut-être en plus une décomposition catalysée par le précipité.

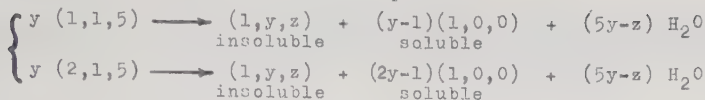
On remarquera également la présence d'un maximum, peu accusé, laissant entrevoir l'existence de deux réactions concomitantes et concurrentes, comme dans le cas précédent.

III.- Acétates basiques (1,1,5) et (2,1,5).- L'action de l'eau sur ces deux sels est trop brutale et trop rapide pour pouvoir être suivie dans le temps par la même méthode que pour les autres sels. On se rend compte bien vite qu'il est impossible de laver à l'eau ces 2 sels.

À la température ambiante, le sel (1,1,5), s'il est sec, "gonfle" dans l'eau et se transforme en une pâte onctueuse, puis se disperse si la quantité d'eau est suffisante. Le sel (2,1,5) semble passer directement en solution ("sel basique soluble de BERZELIUS, réf.22). En réalité, dans les deux cas, la "solution" ne peut traverser un filtre en verre fritté. Il reste sur celui-ci une substance gélatineuse, bleue, dont la quantité augmente à mesure que la filtration se poursuit, très difficilement d'ailleurs. Puis, ce produit réagit sur la solution elle-même et fournit une poudre cristalline, vert jaunâtre très clair, donnant à la suspension un aspect moiré et constitué par le sel (1,3,2) dont c'est un mode de préparation (voir BERZELIUS, réf.22, p.245) [voir aussi chap.III, préparation n°1, p.36, du soi-disant sel (2,4,1)].

Il semble donc y avoir décomposition par l'eau avec mise en liberté d'hydroxyde de cuivre colloïdal, qui floccule plus ou moins vite, plus ou moins complètement, suivant les conditions expérimentales de température et de concentration, avant de réagir progressivement sur l'acétate neutre passé en solution.

On pourrait alors écrire les équations



On aurait alors

$$\begin{cases} \alpha = \frac{\text{Cu insol.}}{\text{Cu sol.}} = \frac{y+1}{y-1} \\ \alpha = \frac{\text{Cu insol.}}{\text{Cu sol.}} = \frac{y+1}{2y-1} \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} y = \frac{\alpha+1}{\alpha-1} & y' = -\frac{2}{(\alpha-1)^2} < 0 \\ y = \frac{\alpha+1}{2\alpha-1} & y' = -\frac{3}{(2\alpha-1)^2} < 0 \end{cases}$$

Bien qu'on ait caractérisé avec certitude l'acétate (1,3,2) comme produit de ces réactions, qu'on ait pu le séparer facilement de la solution dans laquelle il s'est formé, et le laver complètement sans décomposition, l'étude quantitative des réactions ci-dessus n'a pas conduit aux résultats attendus, c'est-à-dire à la valeur $y = 3$.

Une première difficulté provient de ce qu'il n'est pas possible de fixer la durée de la réaction. On n'a en effet aucun indice de la fin de sa réalisation complète. De plus, les sels (1,1,5) et (2,1,5) sont partiellement solubles dans l'eau (solution vraie ou dispersion colloïdale, mais en tout cas liquide filtrable), et les réactions ci-dessus ne sont pas quantitatives. On obtient alors des valeurs trop faibles pour α , et par conséquent des valeurs trop fortes pour y (y est en effet une fonction décroissante de α), sans qu'on puisse admettre pour cela la formation d'un nouveau sel, plus basique encore, où y serait supérieur à 3.

A chaud (à 50°C, et surtout à l'ébullition), la réaction paraît instantanée. Le produit obtenu est en cristaux plus fins encore que ceux obtenus à froid. Dans ces conditions, pour avoir un sel pur, pour éviter la décomposition et le noircissement (formation de CuO) du sel (1,3,2), il sera bon de limiter le plus possible la durée de la réaction et du contact avec la solution chaude. Cependant, malgré la facilité et la rapidité de la réaction, on n'obtient pas de meilleurs résultats. Les valeurs de α , plus fortes que ce que l'on attendait, conduisent à des valeurs trop faibles de y . On peut cependant affirmer que l'on n'a pas le sel (1,2,0) dans ces conditions. Ce sel se fait en effet lentement à chaud, dans une solution concentrée en sel neutre; il est bleu, et de plus, l'analyse du sel obtenu correspond bien au sel (1,3,2). Il est fort probable que la température plus élevée réalisée ainsi conduit à une hydrolyse plus complète des sels basiques, qui ne peuvent plus rester en solution dans les liqueurs très diluées ainsi obtenues; il est même probable qu'une partie du sel neutre soluble est aussi hydrolysée.

C.- Propionates basiques de cuivre.

L'ordre suivi dans l'étude de l'action de l'eau sur les propionates basiques de cuivre sera, pour les mêmes raisons, le même que pour les acétates.

I.- Propionate basique (2,5,3).- Ce sel, le plus basique des propionates obtenus, n'est pas stable en présence d'eau à 60°C. Il se décompose en noircissant, et d'après sa formule, on s'attendrait à obtenir 2 atomes de cuivre sous forme ionique, en solution, pour 5 restant sous forme d'hydroxyde (ou d'oxyde), soit

$$\beta = 2/7 \quad \text{ou} \quad 28,5 \%$$

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 40 et la courbe de la figure 49.

Plusieurs remarques peuvent être faites, analogues à celles suggérées par l'étude de l'acétate (1,3,2). La réaction est rapide au

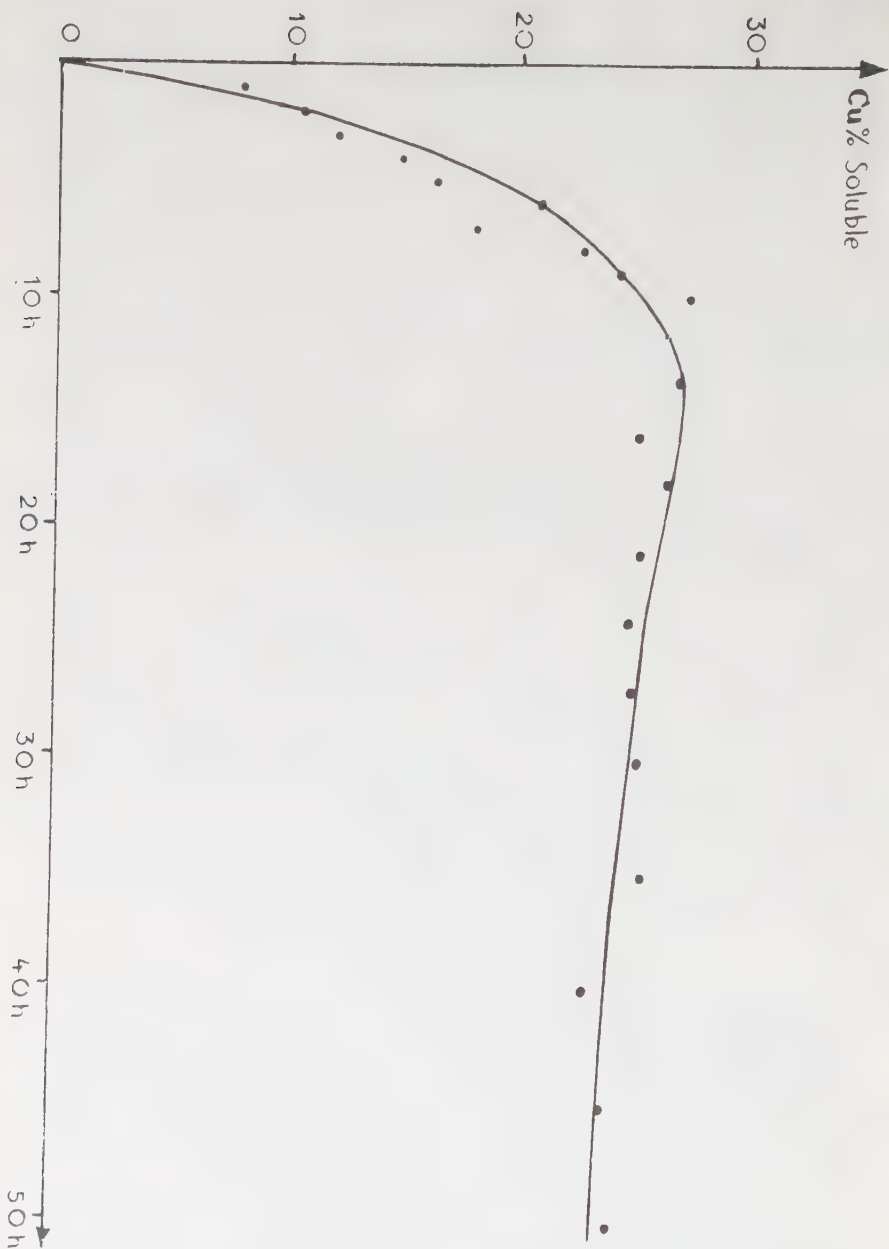


Figure 48.- Action de l'eau sur l'acétate (1,2,0) de cuivre.

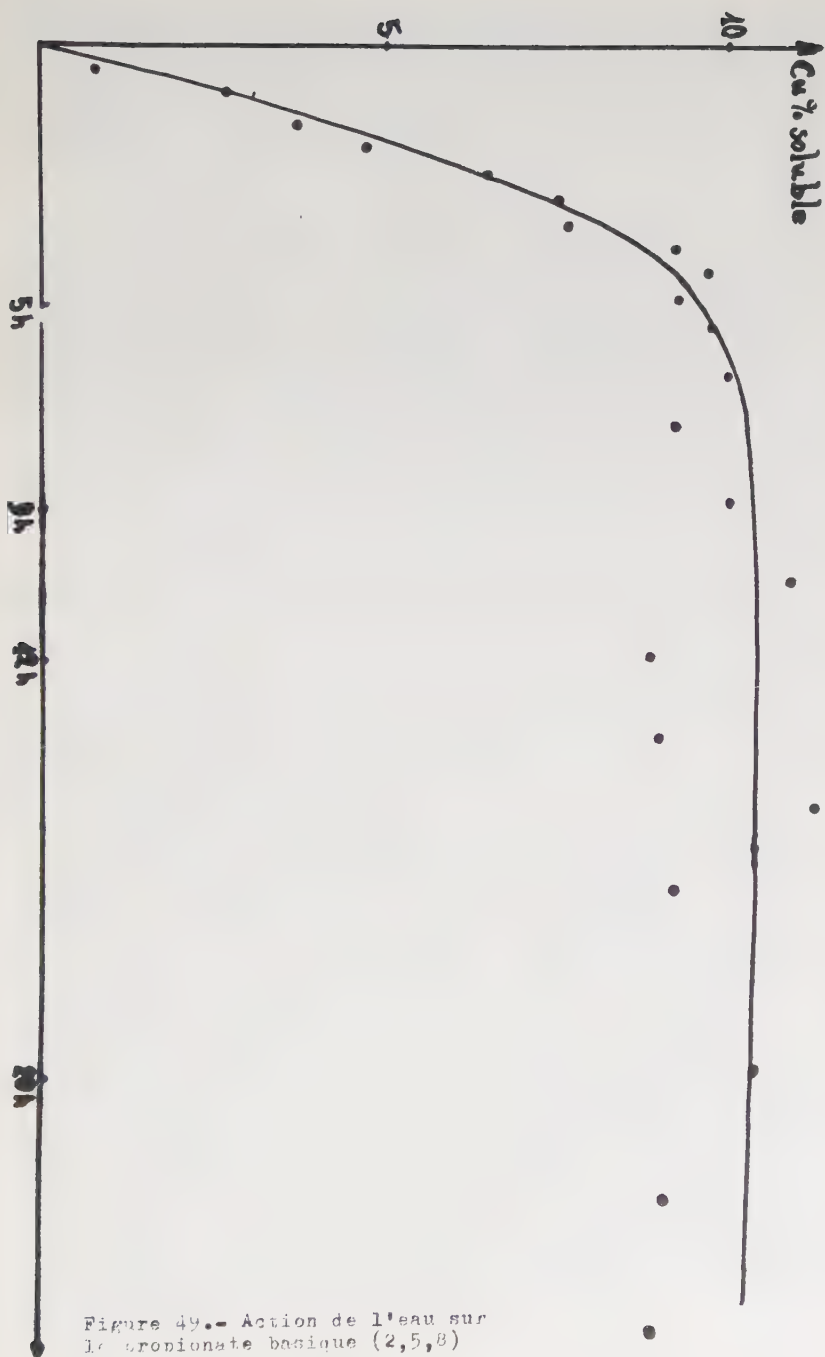


Figure 49.- Action de l'eau sur
le propionate basique (2,5,8)

Tableau 40

Durée	Cu sol./Cu total	Durée	Cu sol./Cu total	Durée	Cu sol./Cu total
1 h	1,71 %	9 h	19,47 %	27 h	18,05 %
2 h	5,41	10 h	18,60	30 h	22,55
3 h	7,51	11 h	19,47	33 h	18,40
4 h	9,44	13 h	20,04	40 h	20,69
5 h	12,98	15 h	18,43	45 h	18,01
6 h	15,11	18 h	20,02	50 h	17,61
7 h	15,31	21 h	21,88		
8 h	13,55	24 h	17,70		

début, traduisant une grande instabilité du sel. On obtient initialement (dans les 10 à 12 premières heures) une poudre très fine, brun noir, passant en partie à travers le verre fritté n°3 et colmatant le numéro 4. Elle provient d'une dégradation des cristaux individuels du sel (2,5,8); elle en masque partiellement la couleur; cependant, le résidu sur filtre présente un reflet verdâtre. A partir de 18 heures de contact, l'oxyde obtenu est beaucoup plus compact, plus grossier, noir, adhérent assez fortement aux parois du récipient. Ici comme dans le cas de l'acétate (1,3,2), on ne retrouve pas, et de loin, la totalité du cuivre soluble attendu. Une partie importante du sel passé en solution s'est elle-même hydrolysée et a dû contribuer à l'accroissement des particules déjà formées et à leur agglomération entre elles ou contre les parois. C'est sans doute aussi ce phénomène qui est responsable des valeurs assez irrégulières qu'on observe pour un temps de réaction assez long. Comme il n'est pas possible d'agiter d'une façon continue, on ne peut pas se placer exactement dans les mêmes conditions d'une expérience à une autre.

On n'a pas observé ici de maximum du cuivre soluble, la deuxième réaction (hydrolyse du sel passé en solution) étant probablement plus rapide que dans le cas de l'acétate (1,3,2).

II.- Propionate basique (1,2,0).— Le propionate basique (1,2,0), comme l'acétate correspondant, est assez stable au contact de l'eau froide pour qu'on puisse laver à l'eau, rapidement, les cristaux de ce sel. Toutefois, il est rapidement décomposé par l'eau à l'étuve à 60°.

Seuls quelques essais quantitatifs ont été faits avec ce sel. Ils ont montré la transformation du propionate (1,2,0) en une poudre noire d'oxyde de cuivre CuO, sans qu'on puisse dire avec certitude s'il y a eu ou non passage préalable par le sel plus basique (2,5,8), la teinte sombre de l'oxyde CuO masquant le reste du produit.

Comme dans le cas du propionate (2,5,8) et de l'acétate (1,2,0), on a observé une forte hydrolyse à chaud du sel passé en solution; on a eu en effet une quantité de cuivre insoluble bien supérieure à la quantité attendue d'après la formule.

III.- Propionates basiques (1,1,5) et (2,1,3).— On peut répéter pour ces deux sels ce que l'on a dit à propos des acétates (1,1,5) et (2,1,5). L'action de l'eau, même à froid, est trop rapide pour que l'on puisse suivre la décomposition en fonction du temps. Le propionate (1,1,5) "gonfle" dans l'eau; le sel (2,1,3) donne une pseudosolution. Dans les deux cas, avec une quantité d'eau suffisante, il y a, à un moment déterminé, une suspension colloïdale d'hydroxyde de cuivre, impossible à filtrer, suspension qui réagit assez vite sur le sel neutre passé en solution. On obtient dans ces conditions le sel basique (2,5,8), sel d'un type bien différent de l'acétate (1,3,2) obtenu dans les mêmes conditions. C'est d'ailleurs un mode de préparation de ce sel.

Ces réactions présentent encore un point commun avec celles que donnent les acétates (1,1,5) et (2,1,5). Fortement accélérées par une élévation de température (au point d'être quasi instantanées à 50°C), elles ne sont en aucun cas quantitatives, ni à froid, ni à chaud. La quantité d'eau, la température de chauffage, l'allure même de l'élévation de température, conduisent à des quantités relatives

différentes de sel soluble et de sel basique insoluble.

Bien qu'on n'ait pas fait d'expériences systématiques à ce sujet, bien que le sel (2,1,3) précipite en milieu initialement stœchiométriquement neutre, devenant nettement acide par la suite [alors que l'acétate (2,1,5) ne précipite qu'à raison de la disparition de l'acide acétique provenant de l'hydrolyse, ou d'une neutralisation partielle de cet acide par l'ammoniaque], il semble que le propionate (2,1,3) soit assez soluble, comme l'acétate (2,1,5), dans l'eau et les solutions de sel neutre, et ce phénomène vient encore compliquer l'action de l'eau.

L'étude de l'action de l'eau sur les acétates basiques (complétées comme on le verra au chapitre XII par l'étude de l'action des solutions d'acétate neutre sur l'hydroxyde de cuivre), nous permet, à travers les erreurs de nos prédécesseurs de dire ce qu'était le vert-de-gris, celui que l'on fabriquait à Montpellier, par exemple.

De nombreux auteurs [en particulier GERHARDT (159), WURTZ (3), M.BERTHELOT et E.JUNGFLEISCH (160), SCHUTZENBERGER (161), FREMY (4), A.GAUTIER (162), ULLMANN (9), P.BAUD (53)], se référant d'ailleurs pour la plupart à BERZELIUS, disent que les constituants du vert-de-gris étaient les sels (2,1,5) et (1,1,5) pour les variétés bleues et le sel (1,2,0) pour les variétés vertes.

Le mode de production du sel (1,2,0) (voir chap.III, p.40), qu'on obtient de préférence à chaud, sa couleur bleue, font que l'on peut affirmer à coup sûr son absence complète des anciens verts-de-gris. Ce sel ne peut même pas se trouver dans les variétés bleues de vert-de-gris, qui, elles, se décomposent facilement sous l'action de l'eau, alors que le sel (1,2,0) est relativement stable vis-à-vis de ce liquide, surtout à froid, dans des conditions où les variétés bleues sont totalement et rapidement décomposées.

Le sel (2,1,5) avait bien peu de chances d'être présent. Il se produit en effet en solution concentrée, et M.MONTET (93) nous décrit complaisamment comment on "nourrissait" le vert-de-gris..... avec de l'eau, ce qui était peu propre à la formation de solutions concentrées. Ce sel ne présente d'ailleurs pas le caractère onctueux que l'on reconnaît au vert-de-gris, et qui est caractéristique du sel (1,1,5). Il ne s'agglomère que très mal, et, séché en masses compactes, il n'est pas "à l'épreuve du couteau", mais se désagrège en amas de fines aiguilles.

Il nous reste les sels (1,1,5) et (1,3,2). Le premier se formait "au relais" (93), lorsque les lames de cuivre avaient séjourné quelque temps dans les pots, avec les grappes imbibées de vin aigri ou de marc acétifié, et s'étaient recouvertes de cristaux verts d'acétate neutre, ou de masses soyeuses pâles, qui pouvaient être le sel (2,1,5). Dans ces conditions, le sel neutre en solution, provenant éventuellement du sel (2,1,5), agissait sur le cuivre en présence d'air, comme nous l'avons reconnu nous-même (chap.III, p.32). Il semble se former de l'oxyde cuivreux, à titre transitoire, et on a finalement le sel (1,1,5).

Quant au sel (1,3,2), c'était probablement lui qui constituait les variétés vertes de vert-de-gris: il résultait sans doute d'une addition excessive d'eau, ce qui décomposait le sel (1,1,5).

On conçoit ainsi que des quantités variables d'eau, suivant le degré de cupidité de "l'artiste" (comme dit MONTET), ait pu produire des mélanges extrêmement variables dans leurs proportions des deux sels constituant réellement le vert-de-gris, c'est-à-dire à notre avis les sels (1,1,5) et (1,3,2).

On se souviendra également du fait, signalé par IOFA, KOBRYN et GLYACHKO (94) (bien que ces auteurs aient fait une confusion sur la nature même du sel qu'ils disent employer) et vérifié par nous (v. chap.III, p.33), que l'acétate (1,3,2), traité par une solution concentrée de sel neutre, peut donner naissance au sel (1,1,5). Ainsi, après la fabrication même du vert-de-gris, le produit humide pouvait

contenir localement de l'acétate (1,3,2), baignant dans une solution diluée d'acétate neutre, et au cours du séchage, cette solution, en se concentrant, pouvait réagir partiellement sur le sel (1,3,2) en le transformant (en partie au moins) en sel (1,1,5), dont la formation lente pouvait donner lieu à la formation de cristaux assez bien formés, tels que ceux signalés par PHILLIPS, et d'autres auteurs.

On peut, avec le recul du temps, et avec les connaissances acquises en chimie analytique, se rendre compte que le sel (1,1,5) était beaucoup plus avantageux à fabriquer que le sel (1,3,2), car il ne contient que 34 % environ de cuivre, alors que le sel (1,3,2) en contient bien près de 50 %. Et surtout, le sel (1,1,5) est capable de se gorger d'eau, jusqu'à en retenir plus que son propre poids, même après essorage. Les boules de sel (1,1,5) que nous avons fabriquées ont perdu parfois plus de la moitié de leur poids (chap.III,p.34).

On peut s'étonner que personne n'en ait fait la remarque lorsque le vert-de-gris constituait pour Montpellier et ses environs une petite industrie artisanale très développée. Contrairement à ce qu'ils pouvaient penser à première vue, les fabricants de vert-de-gris n'avaient pas intérêt à "nourrir" leur produit avec trop d'eau. S'ils économisaient ainsi leur acide acétique (vin aigri, mais encore ne dépensaient-ils rien en utilisant le marc!), ils avaient, pour la même consommation de cuivre, un tiers en moins de sel marchand. Et nous savons par ailleurs que le vert-de-gris était vendu humide!

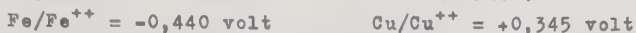
Chapitre XI

Action des métaux sur les solutions neutres

Tous les ouvrages de chimie analytique s'accordent pour dire que le fer métallique déplace le cuivre de ses sels en solution dans l'eau, suivant la réaction



Cette réaction est en accord avec les prévisions que l'on peut tirer de la série des tensions (163), qui donne, pour ces deux métaux, les potentiels normaux d'électrode suivants:



(La convention adoptée ici est que le signe donné au potentiel normal est celui qui caractériserait le pôle métallique correspondant dans une pile comportant comme autre électrode une électrode normale à hydrogène.)

Le Codex (164) spécifie que l'acétate de cuivre présente les réactions des ions cuivriques, sans préciser davantage, et le même ouvrage indique par ailleurs, comme caractère analytique du cuivre, entre autres, la précipitation par le fer.

Or, une observation personnelle fortuite est en contradiction formelle avec ce qui précède. Dans une solution de 3 sels, qui étaient tous trois des acétates, ceux de cuivre, de zinc, de potassium, la recherche qualitative du cuivre avec un clou de fer (dégraissé et décapé) a été négative.

Une observation semblable a déjà été faite par PAUL (164 bis) et par SENDERENS (165), mais elle n'est pas signalée dans les ouvrages modernes d'analyse qualitative.

Un essai avec le propionate de cuivre donne un résultat identique alors que les solutions de formiate donnent un précipité immédiat de cuivre métallique.

La première idée, pour tenter d'expliquer ces différences, a été de comparer entre elles les actions de diverses solutions de sels de cuivre sur divers métaux. Les diverses solutions devaient comprendre des sels minéraux (sulfate, chlorure, nitrate, perchlorate de cuivre) à côté des sels organiques (formiate, acétate, propionate). Les métaux envisagés, moins nobles que le cuivre, étaient le fer, le cobalt, le nickel, le zinc, le cadmium et le chrome. On pensait utiliser des métaux assez purs, déposés par électrolyse sur des plaques de laiton. Cependant les essais préliminaires ont montré qu'il n'est pas possible d'obtenir par cette méthode des résultats bien nets.

Les solutions étaient déposées en gouttes sur le métal lavé à l'eau distillée et à l'alcool, et qu'on avait laissé sécher spontanément. Avec le nickel, on n'a eu aucun dépôt, alors que d'après sa place dans la série des tensions, ce métal aurait dû déplacer le cuivre de ses solutions ioniques minérales. Le nickel semble complètement passif. Par ailleurs, le zinc et le cadmium donnent avec les sels minéraux des dépôts noirs. On sait d'autre part que le zinc donne avec les solutions de sels de cuivre, non pas un dépôt de métal pur, mais de laiton (166).

On a donc dû se limiter à l'étude de l'action du fer. On a utilisé pour cela des solutions neutres (0,25 M soit 0,50 N) et des solutions acidulées (chacune par l'acide correspondant: quelques gouttes pour 100 centimètres cubes, pour éviter l'hydrolyse). On a également utilisé des solutions analogues, additionnées d'un sel minéral neutre (chlorure, sulfate ou nitrate de potassium), en quantité équivalente à celle de sel de cuivre, mais sans excès d'ions hydrogène. Enfin, on a fait agir des solutions d'acétate et de propionate de cuivre additionnées de quelques gouttes d'acide formique.

Le tableau 41 ci-dessous résume les résultats obtenus. Un signe(+) indique une action immédiate, avec dépôt de cuivre métallique, un si-

gne (-) indique qu'il n'y a aucune réaction apparente après un quart d'heure de contact.

Tableau 41

	Formiate	Acétate	Propionate
Sel neutre seul	+	-	-
Sel avec acide correspondant	+	-	-
Sel neutre et chlorure de K	+	+	+
Sel neutre et sulfate de K	+	+	+
Sel neutre et nitrate de K	+	+	+
Sel neutre et acide formique		+	+

Reprenons à la lumière de ces expériences, les conclusions du travail de PEDERSEN (151), sur l'état de l'acétate de cuivre en solution.

PEDERSEN (151) a fait des mesures à l'électrode de verre de la concentration en ions H^+ dans des solutions comprenant

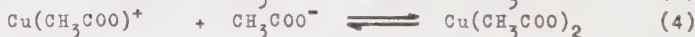
$\left\{ \begin{array}{l} \text{nitrate de cuivre} \\ \text{nitrate de sodium} \\ \text{acétate de sodium} \\ \text{acide acétique} \end{array} \right.$

De ces mesures, il déduit, d'après la constante de dissociation de l'acide acétique, les constantes d'équilibre

$$K_1 = \frac{[CuAc^+]}{[Cu^{++}][Ac^-]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[CuAc_2]}{[Cu^{++}][Ac^-]^2} \quad (2)$$

des réactions



Il trouve alors

$$\log K_1 = 2,164 - \frac{1,992 \sqrt{\mu}}{1 + 1,8 \sqrt{\mu}} \quad (5)$$

$$\log K_2 = 3,205 - \frac{2,988 \sqrt{\mu}}{1 + 2 \sqrt{\mu}} \quad (6)$$

où μ est la force ionique, ce qui conduit à

$$K_1 = 148 \quad (1)' \quad K_2 = 1600 \quad (2)'$$

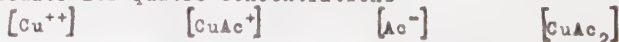
pour une force ionique nulle. Les deux constantes K_1 et K_2 sont des fonctions décroissantes de μ .

On peut calculer quelles sont, dans une solution de concentration totale a en acétate de cuivre, les concentrations respectives en ions



et en molécules non dissociées $CuAc_2$.

Pour calculer les quatre concentrations



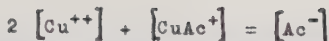
il nous faut 4 équations distinctes. On a déjà les 2 équations (1) et (2), qui sont les équations de définition de K_1 et K_2 . On obtient 2 autres relations en écrivant que la concentration totale est a , en tenant compte du cuivre d'abord, et des radicaux acétiques ensuite.

On a ainsi

$$[Cu^{++}] + [CuAc^+] + [CuAc_2] = a \quad (7)$$

$$[Ac^-] + [CuAc^+] + 2[CuAc_2] = 2a \quad (8)$$

On peut aussi écrire que la charge totale est nulle:



mais cette dernière équation est une combinaison linéaire des équations (7) et (8), et ne doit pas être retenue pour le calcul, comme ne donnant rien de plus.

Pour simplifier l'écriture, posons

$$[\text{Cu}^{++}] = x \quad [\text{CuAc}^+] = y \quad [\text{Ac}^-] = z \quad [\text{CuAc}_2] = u$$

Les équations précédentes s'écrivent alors

$$\begin{cases} K_1 = y/xz & (1) \\ K_2 = u/xz^2 & (2) \\ a = x + y + u & (7) \\ 2a = y + z + 2u & (8) \end{cases}$$

On peut exprimer y, z et u en fonction de x, qui est alors solution d'une équation du troisième degré. On a

$$0 = x^3 [4K_2 - K_1^2] - aK_1^2 x^2 + [2aK_1 + 1]x - a \quad (9)$$

$$y = 2K_1 x^2 / (1 - K_1 x) \quad (10)$$

$$z = 2x / (1 - K_1 x) \quad (11)$$

$$u = a - x(1 + K_1 x) / (1 - K_1 x) \quad (12)$$

Avant de résoudre l'équation (9), on remarquera que y et z doivent être positifs, et que u doit être inférieur ou au plus égal à a ce qui implique que le dénominateur $(1 - K_1 x)$, qui figure dans les expressions de ces grandeurs, doit être positif, soit

$$x \leq 1/K_1$$

En première approximation, on prendra les valeurs (1)' et (2)', données par PEDERSEN pour K_1 et K_2 . On aura alors

$$x \leq 1/146 = 0,00684...$$

Soit X le polynôme représentant le premier membre de l'équation (9). En remplaçant K_1 et K_2 par leurs valeurs, et en supposant par exemple $a = 0,25$, comme dans les expériences rapportées ci-dessus, ce polynôme devient

$$X = 14916 x^3 + 5329 x^2 - 74 x + 0,25$$

Sa dérivée est

$$X' = 44748 x^2 + 10658 x - 74$$

Les racines de $X' = 0$ sont $-0,2449$ et $+0,00675$. Seule la deuxième racine nous intéresse: x doit évidemment être positif également. Cette valeur correspond à un minimum de X, qui a pour valeur $-0,00221$. Il y a donc deux racines de $X = 0$, situées de part et d'autre de la valeur $0,00675$. Or pour $x = 0,007$, on a encore $X < 0$. Seule la racine comprise entre 0 et $0,00675$ peut convenir. Par approximations successives, on trouve

$$x = 0,006139$$

On a alors

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{++}] &= 0,006139 & [\text{Ac}^-] &= 0,1183 \\ [\text{CuAc}^+] &= 0,1061 & [\text{CuAc}_2] &= 0,1378 \end{aligned}$$

Il faut maintenant tenir compte de la force ionique du milieu ainsi constitué, force ionique qui est

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

où les m_i sont les molalités ioniques, que l'on confondra ici avec les concentrations, et les z_i les valences des divers ions. On a

$$\mu \sim 0,125$$

En portant dans les équations (5) et (6) cette valeur, on a

$$\log K_1 = 2,164 - (1,992 \times 0,352)/(1 + 1,8 \times 0,352) = 1,735$$

$$\log K_2 = 3,205 - (2,988 \times 0,352)/(1 + 2 \times 0,352) = 2,588$$

ce qui donne

$$K_1 = 54,4$$

$$K_2 = 388$$

Le calcul effectué avec ces nouvelles valeurs des constantes conduit à une nouvelle valeur de x , c'est-à-dire de $[Cu^{++}]$ nettement plus forte (2 fois environ), mais à des valeurs peu modifiées des concentrations des autres ions et des molécules entières. La force ionique augmente encore, ce qui conduit à une nouvelle diminution de K_1 et de K_2 , et à une nouvelle augmentation de Cu^{++} . Les calculs n'ont pas été poussés plus loin.

Considérons en effet une solution 0,01 M en sulfate de cuivre; elle contient 2,5 g de sulfate pentahydraté par litre.

Cette solution, dont la dissociation en ions Cu^{++} et SO_4^{--} n'est peut-être pas totale, donne immédiatement au contact du fer un dépôt de cuivre métallique, alors qu'une solution 0,25 M d'acétate ne donne rien, solution qui, d'après le calcul précédent, devrait avoir une concentration en ions cuivriques équivalente à celle de la solution de sulfate.

Le point à discuter ici n'est pas l'exactitude des mesures de PEDERSEN, ni la validité de ses hypothèses quant aux solutions qu'il a étudiées et à la formation d'ions complexes; et cependant, certaines assimilations dans les mesures de la constante de dissociation de l'acide acétique ne sont probablement pas entièrement justifiées.

Mais il est certain qu'on ne peut transposer ses conclusions, établies pour une solution mixte (contenant des ions minéraux, comme celle qu'il a étudiée), et les appliquer à une solution simple, contenant seulement le sel de cuivre et l'eau, et éventuellement l'acide correspondant.

Dans la deuxième partie de son travail (mesures photométriques), PEDERSEN (151) dit que par addition d'acétate de sodium à une solution de nitrate de cuivre, "la teinte bleue de la solution s'intensifie", et il en déduit qu'il se forme des ions complexes "acétatocupriques", du type $CuAc^+$, et même avec plusieurs groupements acétiques.

Mais nous avons constaté inversement que l'addition d'une solution de sel alcalin minéral (chlorure, sulfate, nitrate) à une solution d'acétate de cuivre "éclaircit" la couleur de celle-ci, un peu par dilution (mais ceci est négligeable si on met un faible volume de solution concentrée de sel alcalin), mais surtout par modification des équilibres réalisés dans le milieu obtenu, et surtout, on remarque une variation de la teinte de la solution, qui devient franchement plus bleue.

Les solutions obtenues, dont le cuivre est déplacé par le fer (v. tableau 41), contiennent certainement des espèces ioniques différentes de celles que renfermait la solution initiale d'acétate pur.

Des remarques analogues peuvent être faites au sujet du travail de Miss LLOYD, WICHERLEY et MONK (152). Ces auteurs déterminent la solubilité de l'iodate de cuivre dans des solutions de sels alcalins de divers acides organiques. Voici d'ailleurs, dans le tableau 42, un extrait (relatif aux sels qui nous occupent) du tableau qu'ils donnent pour l'ensemble des sels qu'ils ont étudiés.

Dans ce tableau, les colonnes 1 à 10 ont les significations suivantes:

Col.1: Sels étudiés: formiate, acétate, propionate, chloro- et bromo-acétate de cuivre

Col.2: millimoles d'acide } utilisés pour constituer 1 litre

Col.3: millimoles de soude } de solution dissolvante

Col.4: Solubilité de l'iodate cuivrique, en millions Cu^{++} par litre

dans les solutions réalisées.

Col.5: pH des solutions.

Col.6: Concentration en ions Cu^{++} , en milli-ions grammes par litre.

Col.7: --- - -- CuR^+ , - ---- - - -

Col.8: --- - -- R^- , - ---- - - -

Col.9: Constante K.

Col.10: Constante $K' = 1/K$, calculée par nous.

Tableau 42

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sel	HR	NaOH	S	pH	Cu^{++}	CuR^+	R^-	K	$K'=1/K$
Fe	50,40	12,57	4,16	3,7	2,63	1,45	10,14	0,0104	96,1
Ac	18,63	11,19	4,42	4,5	2,28	2,06	9,16	0,0058	172,4
Pr	27,00	13,63	4,61	4,8	2,18	2,35	11,30	0,0059	169,5
ClAc	39,77	37,67	4,75	4,0	2,88	1,79	35,98	0,0264	37,8
BrAc	54,75	52,01	5,07	4,5	2,87	2,12	49,93	0,0285	35,0

La constante K est donnée d'après les auteurs (152), par

$$\log K = \log [\text{Cu}^{++}][\text{R}^-] / [\text{CuR}^+] - 2 F(I)$$

où $F(I)$ est une fonction de la force ionique. Ce n'est donc pas la constante K_1 de PEDERSEN (151), mais son inverse. Pour permettre une comparaison plus facile, on a calculé

$$K' = 1/K$$

et cette valeur est donnée dans la colonne 10 du tableau 42.

Ainsi les constantes K' ont des grandeurs tout à fait comparables pour les 3 sels, de l'ordre de grandeur de la valeur donnée par PEDERSEN (151) pour la constante K_1 de l'acétate de cuivre: les concentrations en ions Cu^{++} sont également très voisines pour les 3 sels considérés, et rien dans les calculs ne permet de rendre compte du comportement fondamentalement différent du formiate par rapport aux deux autres sels.

Dans le tableau précédent, nous avons inclus les valeurs relatives au chloro- et au bromo-acétate de cuivre. Des solutions de ces deux sels, aussi purs que possible, et sans addition d'acide libre ni d'ions minéraux, n'ont pas donné avec le fer de dépôt de cuivre métallique, tandis que le trichloro-acétate en donne immédiatement un dans les mêmes conditions.

On a pu se demander si les constantes de dissociation des acides en cause pouvaient expliquer ces faits. Voici les valeurs trouvées:

	acide formique	$K = 2,05 \cdot 10^{-4}$	$pK = 3,69$
	acétique	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
(167)	propionique	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
	monochloroacétique	$1,55 \cdot 10^{-3}$	2,81
	monobromoacétique	$1,38 \cdot 10^{-3}$	2,42
	trichloroacétique	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,88

Les acides monohalogénés sont plus forts que l'acide formique et cependant le comportement de leurs sels est tout différent. Ce n'est donc pas, semble-t-il, la force des acides qui soit directement en cause dans ce phénomène.

On remarquera par ailleurs qu'on peut diviser les sels de ces divers acides en deux groupes,

formiate	} sels bleus	acétate	} sels verts
trichloroacétate		propionate	
		monochloroacétate	
		monobromoacétate	

donnant

ne donnant pas

un précipité de cuivre métallique avec le fer.

On a essayé également l'action du fer sur des solutions d'acétate, de cuivre additionnées d'un gros excès d'acétate de calcium ou de baryum (rapport molaire $\text{Cu/Ca} = \text{Cu/Ba} = 1/3$). Ces solutions sont bleu intense, analogues aux solutions de formiate, et beaucoup plus colorées que les solutions minérales (chlorure, sulfate, nitrate) d'égal teneur en cuivre. Ces solutions ne présentent pas du tout la couleur verte des solutions d'acétate seul, ou d'acétate additionné d'acide acétique. Elles non plus ne donnent pas de dépôt de cuivre avec le fer, et ceci est contraire à l'action des solutions bleues de formiate et de trichloroacétate.

En résumé, de nombreuses anomalies dans les propriétés physiques et chimiques des sels de cuivre des acides gras laissent supposer un état particulier de ces sels, aussi bien à l'état solide qu'à l'état dissous. Diverses explications en ont été proposées, dont les principales sont:

- a)- une dissociation en deux stades, avec formation intermédiaire d'ions CuR^+ , R étant le radical acide considéré;
- b)- la formation de complexes du type $\text{CuR}_n^{(n-2)-}$

(On remarquera d'ailleurs que le premier type d'ions, les ions CuR^+ , peut se ramener au second en faisant $n=1$.)

La première explication ne semble pas être valable d'une façon générale. En effet, si des mesures totalement différentes dans leur principe (151, 152), donnent une bonne concordance numérique dans le cas de l'acétate de cuivre, elles ont été faites sur des solutions mixtes, où la présence d'anions minéraux a pu modifier non seulement la quantité des ions de chaque espèce présents dans le milieu en équilibre, mais certainement également la nature même des espèces ioniques.

Si l'on admet une dissociation par paliers dans les solutions binaires (et éventuellement dans les solutions acidulées, mais sans anions minéraux), on devrait retrouver par leurs propriétés analytiques les ions Cu^{++} de la deuxième dissociation. En particulier, les ions présents, même en très petite quantité, devraient précipiter sous l'action du fer métallique, ce qui permettrait à une nouvelle quantité d'ions simples de se former, et ainsi de suite. On précipiterait ainsi tout le cuivre par déplacement de l'équilibre. Or les expériences effectuées montrent une dissimulation considérable de ces ions. Le fer arrive en deux heures à donner un dépôt de cuivre avec l'acétate; il faut deux jours avec le propionate. Et cependant, les équilibres ioniques s'établissent en général très rapidement.

M. BALKANSKI (168), d'après des mesures de surtension dans des solutions d'acétate de cuivre, admet que la quantité d'ions Cu^{++} est très faible dans ces solutions.

Y. DOUCET (169) pense de son côté qu'il n'y a pas du tout d'ions cuivriques, et que seule la première dissociation se fait. Mais alors on constate un mauvais accord entre les mesures de densités des solutions (chap. VIII) et les prévisions théoriques relatives aux sels uni-univalents.

La formation d'anions complexes pourrait expliquer une partie des phénomènes observés. Par exemple, on pourrait admettre que dans les solutions d'acétate de cuivre, additionnées d'une forte quantité d'acétate de calcium ou de baryum, il se forme des ions $(\text{CuAc})^{--}$, bivalents et quadricoordonnés, bleus comme les ions $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ des solutions des sels minéraux de ce métal, ce qui correspondrait au changement de couleur important produit par l'addition de sels alcalino-terreux. Cependant, il semble assez peu concevable que ces ions complexes aient une stabilité suffisante pour qu'on ne puisse déceler les ions simples. Et on ne peut pas parler, dans les solutions simples d'acétate de cuivre, d'un "autocomplexe", "cupritétracétate de cuivre", comme on a par ailleurs $[\text{CdI}_4]\text{Cd}$, car la même objection se présenterait alors: absence d'ions simples Cu^{++} . De plus, les solutions simples sont vertes, et l'addition d'acide acétique, qui de-

vrait donner des ions complexes "cupripolyacétiques" déplace encore la couleur vers le vert, et non vers le bleu.

Une nouvelle hypothèse peut être faite à la suite des travaux de van NIEKERK et SCHOENING (74)(fig.40). Ces auteurs admettent un couplage important des ions deux par deux, avec formation d'un ion double quadrivalent Cu_2^{+++} . La couleur des solutions d'acétate, de propionate, de chloro- et de bromo-acétate de cuivre, d'un vert plus ou moins sombre, comme les sels solides eux-mêmes, pourrait être due à la persistance de ces ions en solution. Or pourrait alors expliquer certains phénomènes:

- a)- la conductivité assez faible des solutions d'acétate de cuivre (121): moins d'ions que prévu, et d'une mobilité plus faible pour les ions doubles;
- b)- les dépôts noirs de cuivre obtenus par électrolyse en solution neutre d'acétate de cuivre: décharge partielle des ions quadrivalents, avec neutralisation complémentaire par les ions OH^- de l'eau, et déshydratation ultérieure en oxyde noir;
- c)- la difficulté de déplacement du cuivre par le fer, ce qui nécessiterait le passage simultané de 2 atomes de fer à l'état ionique, suivant le schéma



- d)- l'abaissement cryoscopique inférieur à celui prévu pour trois ions;
- e)- la valeur élevée des coefficients des formules donnant la masse volumique en fonction de la concentration.

On doit reconnaître que l'hypothèse de deux ions simples CuR^+ et R^- s'accorderait mieux avec les valeurs trouvées expérimentalement pour l'abaissement cryoscopique, plutôt que de considérer 5 ions, un ion Cu_2^{+++} et 4 ions R^- , avec masse molaire double (ce qui correspondrait à une pente $1,858 \times 2,5$ dans les figures 32, 33, 34, mais là encore, rien ne distingue formiate d'une part, acétate et propionate d'autre part, alors que leur comportement chimique est tout différent. En particulier, le formiate se comporte comme les sels minéraux en donnant facilement un sel (1,3), alors que les autres donnent, en solution concentrée, des sels (1,1), par action sur l'hydroxyde.

La question de la constitution des solutions des sels organiques de cuivre n'est donc pas tranchée, mais il paraît hors de doute que les solutions d'acétate et de propionate sont absolument privées d'ions simples Cu^{++} , probablement présents à une certaine concentration dans les solutions de formiate.

Chapitre XII

Action des bases

On a fait réagir des bases sur des solutions de formiate, d'acétate et de propionate de cuivre dans des conditions variées: nature de la base (soude, baryte, hydroxyde de cuivre), concentration initiale de la solution, température.

C'est à partir de certains résultats ainsi obtenus qu'on a pu mettre au point divers procédés de préparation des sels basiques vus au chapitre III.

I.- Action de la soude.— L'action de diverses bases en solution a été étudiée sur un assez grand nombre de sels de cuivre. On trouvera dans un mémoire de NELSON (170) la bibliographie des travaux antérieurs. D'autres mémoires ont encore été publiés par A.J.HOPKINS et R.A.BEEBE (106), R.A.BEEBE (107), R.A.BEEBE et S.GOLDWASSER (171), CARRIERE, GUITER et PORTAL (82) et P.DESCHAMPS (105). Il semble cependant que peu de travaux aient été faits sur les sels d'acides gras. Nous ne citerons à cet égard que ceux de R.A.BEEBE (107) sur l'acétate et le trichloroacétate et de P.DESCHAMPS (105) sur l'acétate de cuivre.

Il s'agissait le plus souvent de dosages électrométriques des solutions de sels de cuivre par une solution titrée de soude. Toutefois, P.DESCHAMPS (105) utilise l'ammoniaque. Nous avons nous-même repris ces essais de titrage avec la baryte (voir §II ci-dessous).

Mais nous avons aussi cherché à préparer par l'action de la soude les divers acétates basiques connus, et nous avons essayé d'obtenir un sel (1,3), qui, à ce moment, n'avait pas encore été isolé et identifié. Pour cela, dans 4 béchers de 2 litres, on a mis 1 litre d'eau et 50 g d'acétate monohydraté (1/4 de mole). On y a ajouté les quantités de soude nécessaires pour obtenir respectivement les sels

2:1 1:1 1:2 1:3

La quantité de soude ajoutée a été calculée chaque fois d'après la formule



Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 43. Pour la série A, B, C, D, la soude a été dissoute dans un litre d'eau; pour la série A', B', C', D', dans un demi-litre seulement.

Tableau 43

	A	A'	B	B'	C	C'	D	D'
Eau (lit.)	1+1	1+½	1+1	1+½	1+1	1+½	1+1	1+½
Sel (1,0,1)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Soude	6,66	6,66	10,0	10,0	13,33	13,33	15,0	15,0
Sel basique	14,96	14,75	21,70	---	29,07	29,34	31,04	---
Rap.sel/base	2,24	2,20	2,17	---	2,18	2,20	2,07	---
Cu % du sel	47,91	49,02	49,32	48,66	49,53	49,46	50,15	49,43
pH final	-	6	-	6,3	-	7,3	-	7,4

La solution de soude était versée d'un seul coup dans la solution d'acétate, qui prenait alors une teinte verdâtre plus foncée, et il apparaissait généralement un trouble d'autant plus net qu'on avait mis plus de base. Ce n'est qu'au bout de 24 heures que le précipité était déposé et qu'on pouvait le séparer sur verre fritté.

On peut remarquer que, malgré des pertes inévitables, on obtient une constance assez bonne du rapport (sel/base). D'autre part, la teneur en cuivre des sels obtenus est elle-même constante, et il semblait qu'on obtenait toujours le même sel, qu'on prenait d'ailleurs

à cette époque, pour le sel (1,2,0), sur la foi des travaux de BERZELIUS (22). C'est précisément l'analyse complète du sel basique C' [déficient en cuivre, comme les autres, par rapport à la composition calculée pour le sel (1,2,0)], qui nous a révélé la nature exacte de ce nouvel acétate basique (95).

D'un ensemble assez considérable d'expériences, qu'il est inutile de rapporter en détail, il résulte:

- 1°)- qu'on ne peut obtenir à froid le sel (1,2,0) dans aucune des conditions de précipitation qu'on puisse réaliser (voir §IV);
- 2°)- qu'on ne peut obtenir à froid le sel (2,1,5) à partir des solutions, même saturées, d'acétate: l'acétate de cuivre est en effet trop peu soluble à froid pour que l'on puisse, à partir d'une solution, même saturée, précipiter le sel (2,1,5) et laisser une quantité de sel suffisante en solution;
- 3°)- qu'on obtiendra soit le sel (1,1,5), soit le sel (1,3,2), soit éventuellement un mélange des deux, suivant la concentration finale en cuivre de la solution, dans tous les cas où l'on neutralisera moins de 75 % de l'acide du sel par la base ajoutée;
- 4°)- qu'on obtiendra le sel (1,3,2) et l'hydroxyde, ou l'hydroxyde seul, si la quantité de soude dépasse les 3/4 de la quantité correspondant au cuivre.

Dans ce dernier cas, la déshydratation de l'hydroxyde est de règle; le sel (1,3,2) se décompose (voir chap.X) en oxyde noir et sel soluble, et il semble bien que ce soit la présence de ce dernier qui, réagissant sur l'hydroxyde, en favorise la déshydratation, par une voie détournée (c'est-à-dire par formation intermédiaire d'un sel basique).

On n'a pas déterminé les conditions dans lesquelles on peut avoir simultanément en équilibre les uns avec les autres, les sels (2,1,5) et (1,1,5), ou (1,1,5) et (1,3,2), et une solution d'acétate. Considérons les deux derniers sels et une solution d'acétate: on peut écrire entre ces corps une réaction symbolique



L'application de la règle des phases ($c=3$, $\varphi=3$) indique qu'à température et pression fixées et constantes, il y a une composition et une seule de la solution en équilibre avec les 2 phases solides.

En se basant sur les résultats de IOFA, KOBRYN et GLYACHKO (94), qui précipitent seulement la moitié du cuivre par la chaux, dans une solution quasi saturée (0,33 M), on a pu également obtenir le sel (1,1,5) par action de la soude (voir chap.III, p.33).

Ce qu'il importe de retenir, c'est que la concentration finale seule détermine la nature du produit obtenu. On peut très bien passer transitoirement par le sel (1,1,5), mais si celui-ci est imbibé d'une solution trop pauvre en acétate de cuivre, il évoluera vers le sel (1,3,2), qui représente alors le seul corps capable de rester en équilibre avec la solution très diluée.

Cette précipitation différée, même dans les cas A et A' du tableau précédent, et le rôle important que joue la concentration finale en sel de cuivre, expliquent les résultats de BEEBE (107), c'est-à-dire la précipitation de l'hydroxyde de cuivre par action de la soude sur la solution d'acétate, ainsi que les anomalies qu'il a observées lors d'un titrage après un certain temps de repos de la solution.

II.- Titrage potentiométrique par la baryte.- Le titrage potentiométrique des 3 sels étudiés, au moyen de la baryte en solution, a été effectué non pour refaire simplement les mesures de BEEBE (107), mais pour comparer entre eux les 3 sels, dont on pouvait soupçonner qu'ils se comporteraient différemment. La baryte présente par ailleurs l'avantage d'être assez soluble, et, si elle se carbonate, le sel formé est insoluble dans l'eau et peut être éliminé.

La solution de baryte était stockée dans un flacon surmonté d'une burette à remplissage automatique; elle était protégée de l'action du gaz carbonique de l'air par deux tubes à chaux sodée. L'analyse de la solution de baryte était effectuée par transformation d'un certain volume de cette solution en sulfate de baryum, pesé après calcination.

Les essais ont été uniformément faits avec un volume initial total de 400 cm³. Le sel était pesé exactement avant sa mise en solution. On pouvait ainsi faire varier la concentration de départ. Le volume initial était en général assez grand par rapport au volume de réactif titrant ajouté pour qu'on puisse négliger l'effet de la dilution. Dans un seul cas, le volume de baryte ajouté a été de 100 cm³.

La solution alcaline était versée par petites portions à la fois. On déterminait le pH de la solution après chaque addition, après un repos de quelques minutes. L'appareil employé pour ces mesures était un pH-mètre électronique à électrode de verre, de Leeds & Northrup, que l'on vérifiait fréquemment au moyen de deux solutions tampons:

pH 3,56: tartrate acide de potassium (solution saturée)
pH 6,86: PO₄Na₂H 0,025 M; PO₄KH₂ 0,025 M (172)

Connaissant le titre de la solution de baryte, on pouvait calculer par avance le volume nécessaire à la neutralisation exacte de l'acide du sel et à la précipitation de Cu(OH)₂. On savait ainsi à chaque instant quel était le pourcentage d'acide neutralisé. Ceci a permis de rassembler sur un diagramme unique des courbes d'une même série, relatives à des masses initiales différentes de sel, et à des concentrations initiales différentes. On pouvait aussi fractionner à volonté les volumes au voisinage des points intéressants, ou au contraire espacer les mesures dans les zones où il ne se produisait rien.

Des essais analogues ont été également faits sur l'acétate de cuivre, en présence d'un sel minéral alcalin en excès, sulfate ou chlorure de potassium, ainsi qu'en présence de la quantité juste équivalente de ces mêmes sels (par rapport au sel de cuivre).

Les tableaux 44 à 49 rassemblent les résultats obtenus, qui sont traduits par les courbes des figures 50 à 55. Par souci de clarté, on n'a pas tracé toutes les courbes, mais seulement quelques-unes, identifiables par un numéro correspondant à leur rang dans le tableau où elles sont tirées.

(Deux solutions de baryte de titres différents ont été utilisées. On a noté sur chaque tableau le pourcentage de sel neutralisé correspondant à 1 centimètre cube de solution alcaline, ainsi que le volume total de réactif alcalin utilisé.)

Le résultat remarquable auquel nous sommes arrivé est qu'une fois de plus, la formiate de cuivre se distingue de l'acétate et du propionate, pour se comporter comme les sels minéraux, c'est-à-dire que le point d'inflexion en fin de titrage est obtenu pour la neutralisation de 75 % seulement de l'acide. Il se forme dans ces conditions un sel basique vert jaunâtre, qui est le sel (1,3,0) comme pour la plupart des sels minéraux [HOPKINS et BENBE (106), BENBE (107), CARMIER, GUITER et PORTAL (82), P. DESCHAMPS (105)], lors du titrage par la soude, la baryte ou l'ammoniaque.

L'acétate et le propionate donnent au contraire le point d'inflexion au voisinage de la neutralisation complète de l'acide, c'est-à-dire qu'à ce moment, tout le cuivre est précipité sous forme d'hydroxyde. C'est ce qu'avait trouvé R.A. BENBE (107) pour l'acétate, lors du titrage rapide par la soude. Toutefois, cet auteur a fait aussi des titrages différés, et a eu sur ses courbes des anomalies pouvant s'expliquer par la formation (intermédiaire et partielle) d'un sel basique. De même, P. DESCHAMPS (105), en titrant par l'ammoniaque, a également obtenu un point d'inflexion après la neutralisation de 75 % de l'acide, ce qui correspond aussi à un sel (1,3).

Ceci nous paraît en relation avec les expériences rapportées par ailleurs (10). Avec le sel (1,3,0) le cuivre se précipite très vite et

Tableau 44.- Précipitation du formiate de cuivre par la baryte.
Volume total initial: 400 cm³. - Baryte 0,2930 N

0,6046g sel (1,0,0)		0,8517g sel (1,0,0)		1,1326g sel (1,0,0)	
1cm ³ → 3,72% neutr.		1cm ³ → 2,64% neutr.		1cm ³ → 1,985% neutr.	
% neutr.	pH	% neutr.	pH	% neutr.	pH
0	5,70	0	5,50	0	5,40
33,72	5,95	2,60	5,61	3,97	5,25
7,44	6,00	5,28	5,63	7,94	5,19
11,16	6,01	7,92	5,50	11,92	5,19
14,88	6,02	10,56	5,52	15,89	5,20
18,60	6,02	15,85	5,33	19,86	5,21
22,32	5,50	21,13	5,35	23,84	5,23
26,05	5,58	26,41	5,39	27,81	5,25
29,76	5,60	31,70	5,41	31,78	5,29
33,49	5,62	36,98	5,44	35,75	5,33
37,21	5,64	42,26	5,49	39,73	5,35
40,93	5,70	47,55	5,53	43,70	5,38
44,65	5,72	52,83	5,60	47,67	5,43
48,37	5,75	58,11	5,68	51,65	5,49
52,09	5,80	63,40	5,82	55,62	5,55
55,82	5,85	66,04	5,95	59,59	5,61
59,54	5,91	68,68	6,16	63,57	5,70
63,26	6,00	71,32	6,80	67,54	5,90
66,98	6,18	73,96	9,26	69,53	6,11
70,70	6,54	76,60	9,65	71,51	6,70
72,56	8,65	79,25	9,80	72,11	8,80
74,42	9,40	84,53	9,90	73,50	9,30
76,26	9,44	89,81	9,99	75,49	9,70
78,14	9,58	95,09	10,02	79,46	9,95
81,86	9,72			83,43	9,99
85,59	9,80				
89,31	9,84				
93,03	9,88				
96,75	9,92				
Vol. tot.: 26 cm ³		Vol. tot.: 36 cm ³		Vol. tot.: 42 cm ³	

* - Début de précipitation. Remarquer le saut brusque de pH, pouvant atteindre 0,5 unité.

** - Le point d'inflexion se place à 75 % de l'acide neutralisé, c'est-à-dire pour la formation d'un sel (1,3), comme pour les sels minéraux. Au-delà, le sel vert-jaunâtre formé bleuit peu à peu par formation d'hydroxyde.

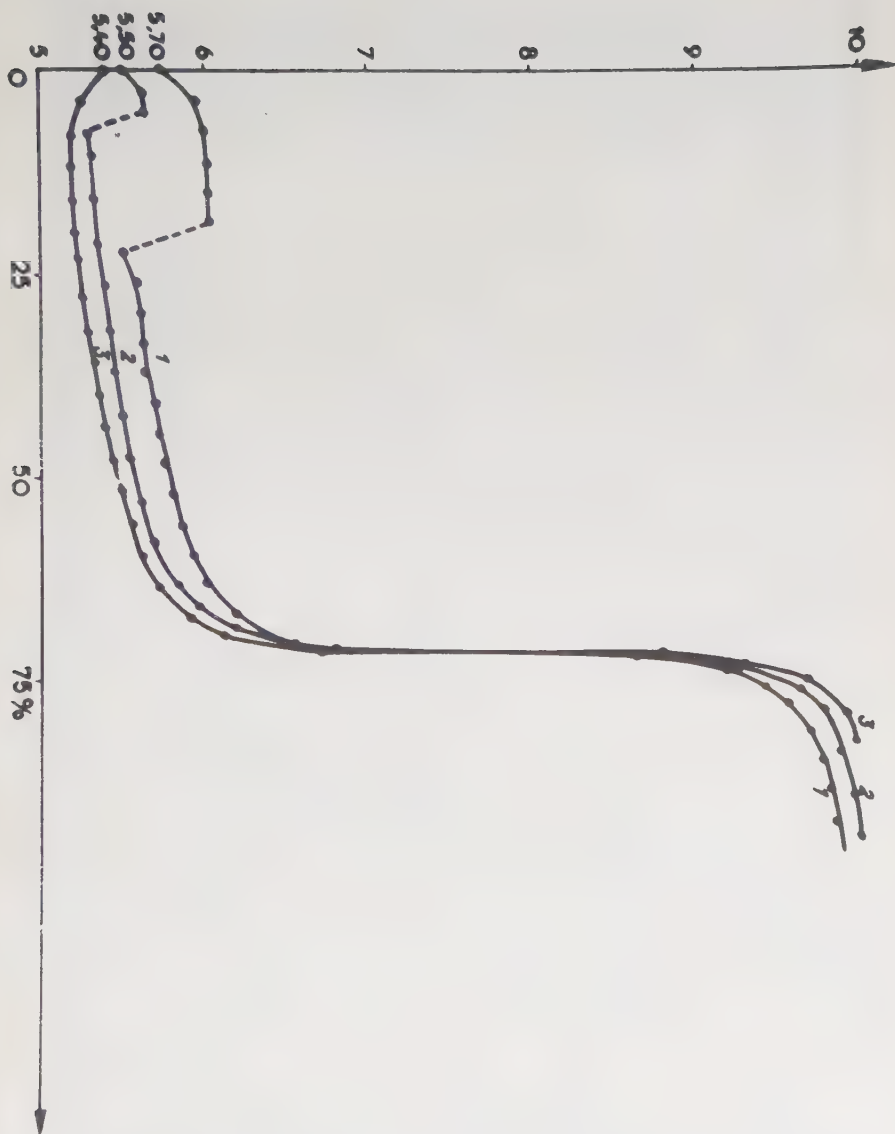


Figure 20.- Titration du formate de cuivre par la baryte 0,2030 N.

Tableau 45.- Précipitation de l'acétate de cuivre par la baryte.
Volume total initial: 400 cm³. - Baryte 0,2773 N

0,5145g Ac(101)		1,0030g Ac(101)		1,5023g Ac(101)		2,0000g Ac(101)	
1cm ³ → 5,38%neutr		1cm ³ → 2,76%neutr		1cm ³ → 1,84%neutr		1cm ³ → 1,38%neutr	
%neutr	pH	%neutr	pH	%neutr	pH	%neutr	pH
0	5,98	0	5,92	0	5,85	0	5,83
5,38	6,18	2,76	6,05	1,84	5,94	6,92	6,03
10,76	6,28	8,28	6,18	5,52	6,00	13,84	6,07
16,14	6,35	13,80	6,20	9,21	6,09	20,76	6,12
21,52	6,37	19,31	6,22	12,89	6,13	27,68	6,15
26,90	6,40	24,84	6,25	16,58	6,14	34,60	6,20
32,28	6,41	30,35	6,28	20,26	6,15	41,52	6,24
37,66	6,43	35,87	6,31	27,63	6,19	48,44	6,31
43,04	6,46	41,39	6,35	36,85	6,24	55,36	6,39
48,42	6,46	46,91	6,38	46,06	6,34	62,28	6,45
53,80	6,51	52,43	6,41	55,27	6,42	69,20	6,55
59,18	6,55	57,95	6,44	64,48	6,42	72,66	6,60
64,56	6,60	63,47	6,49	73,70	6,54	76,12	6,25
69,94	6,65	68,99	6,57	82,91	6,84	79,58	6,72
75,32	6,70	74,51	6,62	87,52	7,04	83,04	6,82
80,70	6,80	80,03	6,70	92,12	7,41	85,81	6,95
86,08	6,90	85,55	6,83	93,97	7,49	88,57	7,11
91,46	7,15	88,31	6,92	95,81	7,89	91,34	7,35
96,84	8,45	91,07	7,06	97,65	8,82	94,11	7,55
99,53	9,38	93,83	7,25	99,49	9,74	96,88	8,42
102,22	9,78	96,59	7,90	101,33	10,04	98,26	9,32
107,60	10,12	97,97	8,99	103,18	10,24	99,65	9,89
118,36	10,43	99,35	9,48	106,86	10,44	101,03	10,15
129,12	10,60	102,11	9,99	110,55	10,56	102,41	10,30
139,88	10,72	104,87	10,22	119,76	10,78	103,80	10,40
150,64	10,82	107,63	10,38	128,97	10,89	105,18	10,50
161,40	10,90	110,39	10,48	138,18	10,99	107,95	10,62
		124,18	10,80	147,40	11,04	110,72	10,72
		137,98	10,95			117,64	10,90
						124,56	11,00
						131,48	11,10
						138,40	11,18
V. tot.: 30 cm ³		V. tot.: 50 cm ³		V. tot.: 80 cm ³		V. tot.: 100 cm ³	

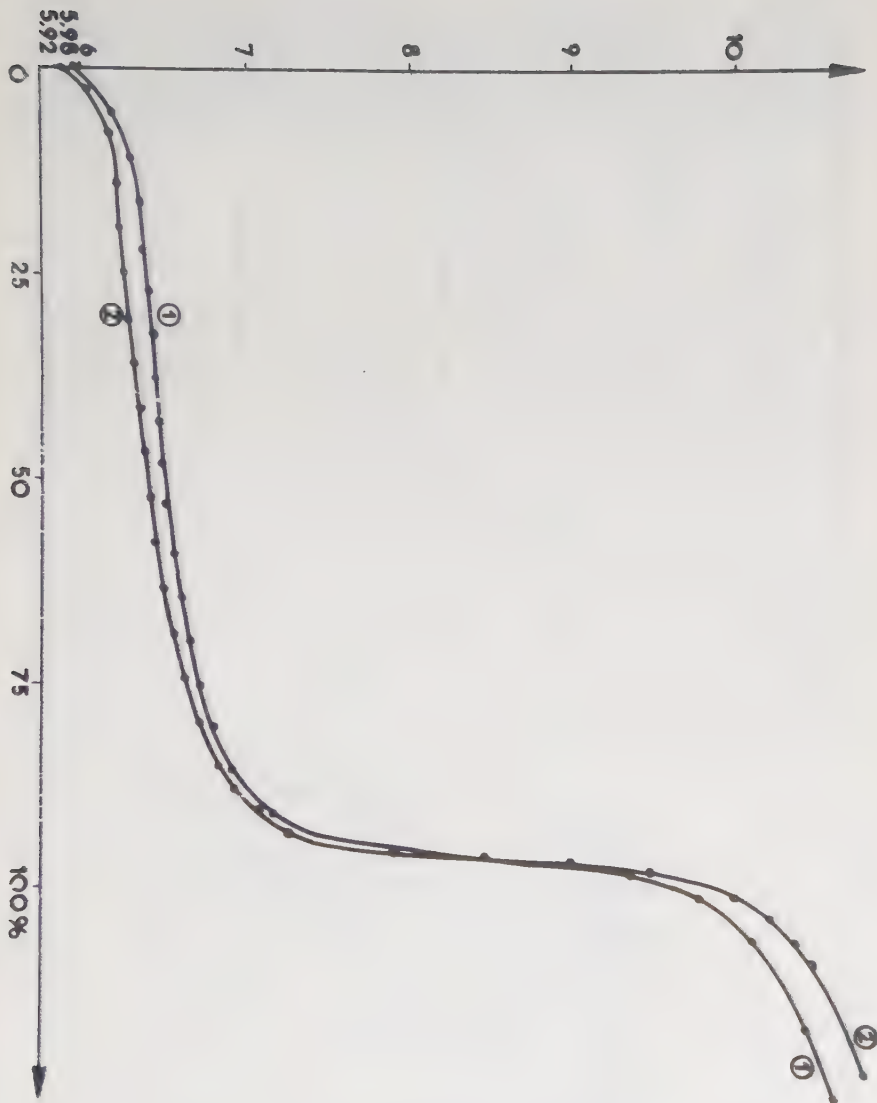


Figure 51.- Titration de l'acétate de cuivre
par la beryte 0,277 N.

Tableau 46.- Précipitation du propionate de cuivre par la baryte.
Volume total initial: 400 cm³. - Baryte 0,210 N.

0,4524g Pr(101)		1,2230g Pr(101)		1,6551g Pr(101)		1,845g Pr(101)	
1cm ³ - 7,57% neutr		1cm ³ - 2,72% neutr		1cm ³ - 2,01% neutr		1cm ³ - 1,7% neutr	
neutr	pH	neutr	pH	neutr	pH	neutr	pH
0	5,75	0	5,60	0	5,66	0	5,70
7,37	5,95	2,72	5,68	2,01	5,72	3,59	5,79
14,74	6,08	5,45	5,72	4,03	5,75	7,19	5,84
22,12	6,08	8,18	5,74	6,04	5,77	10,79	5,89
29,49	6,08	10,90	5,77	8,05	5,82	14,38	5,83
36,86	6,12	13,63	5,80	10,07	5,84	17,98	5,85
44,24	6,15	16,36	5,83	16,11	5,86	21,58	5,85
51,61	6,20	21,82	5,85	22,15	5,86	25,17	5,86
58,98	6,24	27,27	5,85	28,20	5,89	28,77	5,89
66,35	6,30	32,73	5,85	34,24	5,91	32,37	5,92
73,73	6,36	38,18	5,88	40,28	5,95	35,96	5,94
81,10	6,45	43,64	5,93	46,32	6,00	39,56	5,98
88,48	6,59	49,09	6,00	52,36	6,04	41,46	6,00
95,85	6,91	54,55	6,02	58,41	6,11	44,95	6,00
103,22	9,09	60,00	6,06	64,45	6,13	48,55	6,02
110,60	9,62	65,46	6,10	70,49	6,26	52,15	6,10
117,97	9,88	70,91	6,16	74,53	6,33	55,74	6,13
125,35	10,00	76,36	6,28	78,55	6,43	59,34	6,18
132,69	10,11	81,82	6,40	82,58	6,52	62,94	6,23
140,08	10,20	87,27	6,52	86,60	6,63	65,53	6,30
147,46	10,29	90,00	6,61	88,62	6,75	70,13	6,33
		92,73	6,80	90,63	6,95	73,73	6,40
		95,46	7,11	92,65	7,14	77,32	6,48
		98,18	7,56	94,66	7,35	80,92	6,57
		100,91	9,03	96,67	7,60	84,52	6,63
		103,64	9,55	98,69	8,20	88,11	6,79
		106,37	9,78	100,70	8,89	91,71	7,08
		109,09	9,92	102,72	9,48	95,31	7,62
		114,55	10,13	104,73	9,70	97,11	7,82
		120,00	10,30	106,75	9,88	98,20	8,22
		125,46	10,40	108,75	10,08	100,70	8,40
		130,91	10,46	110,77	10,10	102,50	8,68
		136,37	10,55	114,80	10,25	104,50	9,38
				118,05	10,35	107,69	9,98
				122,86	10,42	115,09	10,20
				126,68	10,51	120,48	10,37
V. tot.: 400 cm ³		V. tot.: 400 cm ³		V. tot.: 400 cm ³		V. tot.: 400 cm ³	

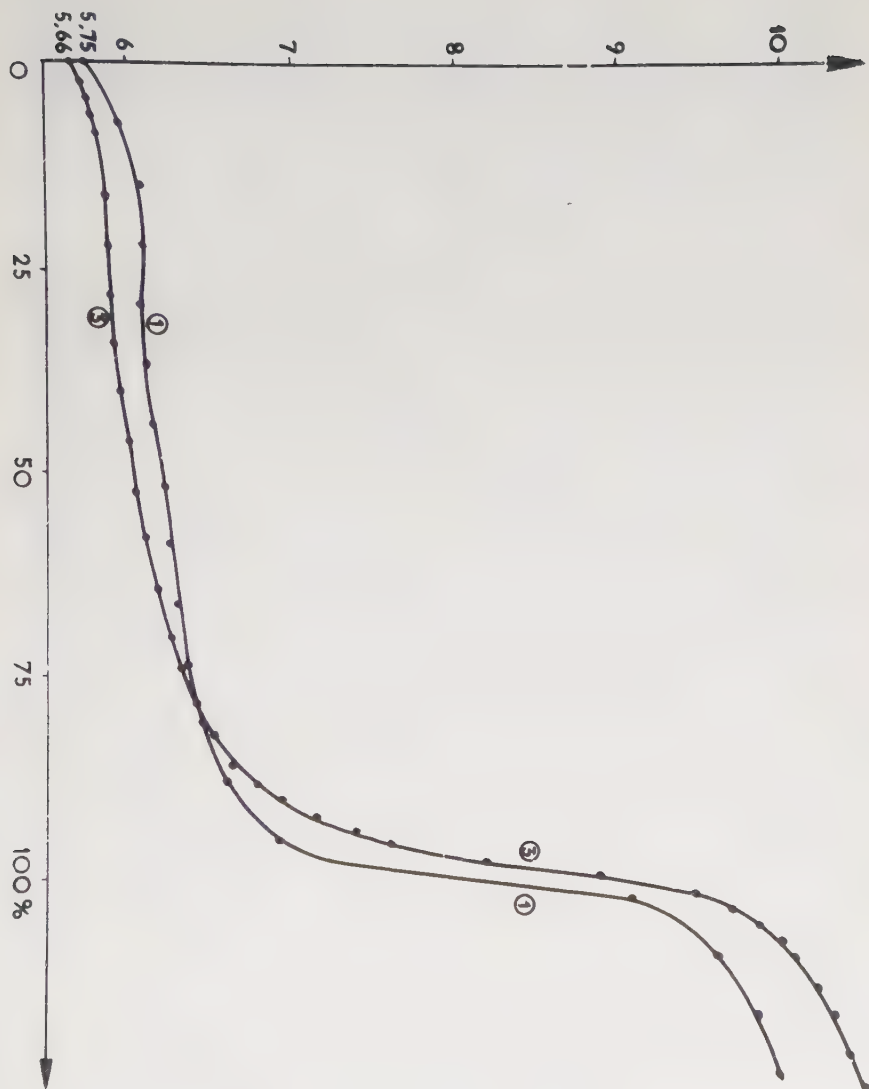


Figure 52.- Titration of copper propionate with 0.2N baryte.

Tableau 47.- Précipitation de l'acétate de cuivre par la baryte, en présence de sulfate de potassium: 5 g de sel anhydre
Volume total initial: 400 cm³. - Baryte 0,2930 N.

0,7742g Ac(101)		0,9083g Ac(101)		1,4432g Ac(101)		1,5436g Ac(101)	
1cm ³ → 2,54,neutr		1cm ³ → 3,16,neutr		1cm ³ → 2,09,neutr		1cm ³ → 1,99,neutr	
neutr	pH	neutr	pH	neutr	pH	neutr	pH
	5,75		5,55		6,80		6,80
0	5,75 ^a	0	5,65 ^a	0	5,68 ^a	0	5,68 ^a
3,34	5,68	3,16	5,60	4,03	5,49	3,79	5,60
6,69	5,64	6,33	5,60	8,07	5,51	7,57	5,58
10,03	5,63	9,50	5,60	12,11	5,60	11,37	5,55
13,38	5,62	12,67	5,60	16,15	5,50	15,15	5,53
16,72	5,62	15,83	5,60	20,19	5,50	18,95	5,52
26,76	5,68	31,67	5,66	24,23	5,50	22,73	5,53
36,79	5,75	47,50	5,78	28,27	5,52	26,52	5,55
46,83	5,80	53,34	6,01	32,31	5,58	30,31	5,57
56,86	5,72	79,17	5,95	36,35	5,59	34,10	5,60
60,21	5,98	82,34	9,45	40,39	5,60	37,89	5,61
63,55	6,03	85,51	5,69	44,42	5,62	41,68	5,62
66,90	6,14	88,67	9,83	48,46	5,65	45,47	5,65
70,25	6,30	91,84	9,95	52,50	5,70	49,26	5,69
71,92	6,48	95,01	10,04	56,54	5,78	53,05	5,72
73,59	6,99	98,17	10,15	60,58	5,80	56,84	5,78
75,26	8,90	101,34	10,20	64,62	5,80	60,63	5,83
76,94	9,11	104,51	10,23	68,66	6,10	64,42	5,89
80,28	9,58	107,68	10,26	70,68	6,22	68,21	6,02
83,63	9,80	110,84	10,30	72,70	6,45	71,99	6,37
86,97	9,92	117,18	10,38	73,71	6,72	72,74	6,56
90,32	10,02	123,51	10,47	75,73	8,78	73,59	7,18
93,66	10,12	129,84	10,50	76,74	9,17	74,84	8,55
97,01	10,20			78,75	9,54	75,79	9,02
100,35	10,27			80,77	9,75	77,68	9,47
107,04	10,38			84,81	9,99	79,57	9,70
113,73	10,44			88,85	10,16	83,36	9,96
120,43	10,50			92,89	10,27	87,15	10,10
127,12	10,53			96,93	10,35	90,94	10,21
						94,73	10,32
V.tot.:36 cm ³		V.tot.:41cm ³		V.tot.:48 cm ³		V.tot.:50 cm ³	

- Léger trouble lors de l'addition du sulfate de potassium dans la solution d'acétate de cuivre, dont le pH avait initialement les valeurs indiquées dans la première ligne.
- pH initial: 6,80 dans l'eau distillée. Par addition de sulfate de potassium, le pH atteint 7,05 puis revient à 6,40. Il redescend vers 5,60 lors de l'addition du sel de cuivre.

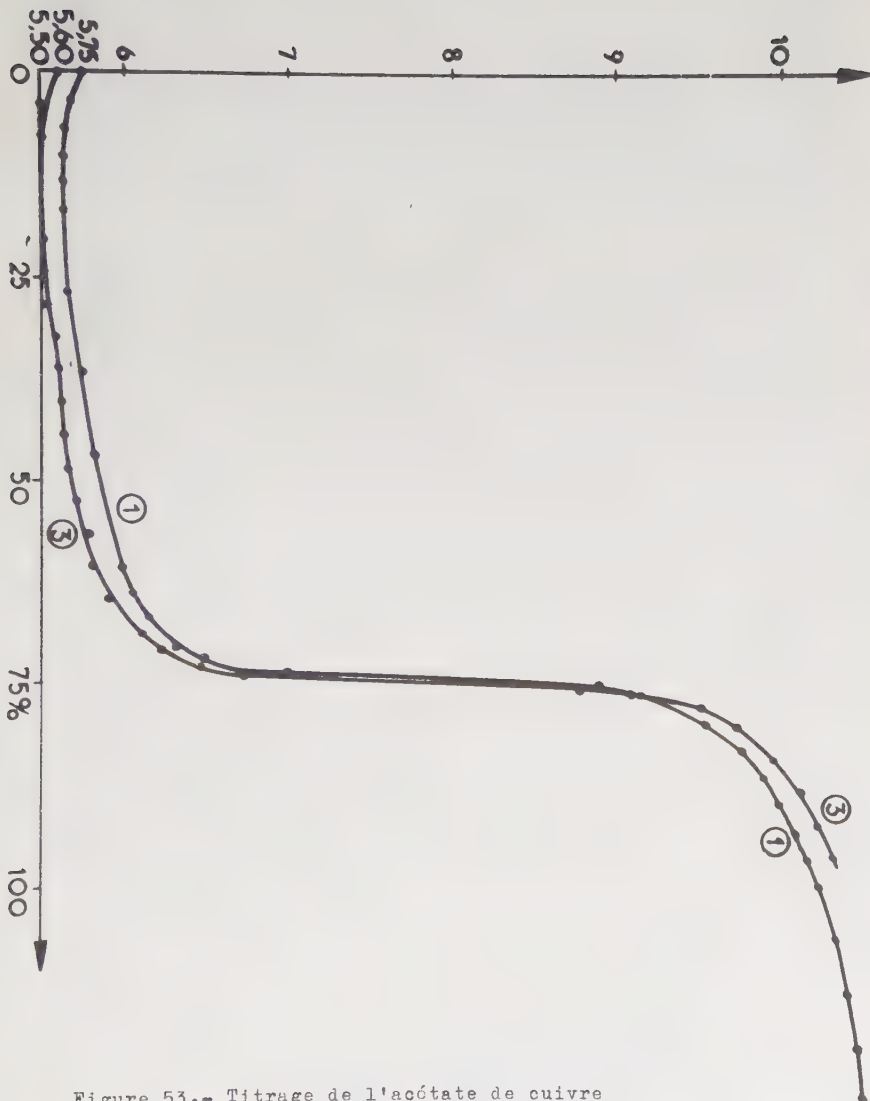


Figure 53.- Titration de l'acétate de cuivre
par la baryte 0,2930 N,
en présence de sulfate de potassium en excès

Tableau 48.- Précipitation de l'acétate de cuivre par la baryte, en présence de chlorure de potassium: 20 cm³ sol.saturée.
Volume total initial: 400 cm³. - Baryte 0,2773 N.

0,5010g Ac(101)		1,0006g Ac(101)		1,5012g Ac(101)		2,0017g Ac(101)	
1cm ³ → 5,52% neutr		1cm ³ → 2,76% neutr		1cm ³ → 1,44% neutr		1cm ³ → 0,72% neutr	
neutr	pH	neutr	pH	neutr	pH	neutr	pH
0	5,00	0	5,00	0	5,03	0	6,00
5,52	5,51	2,76	5,35	1,44	5,64	0,72	5,49
11,05	5,42	5,52	5,32	2,88	5,57	1,44	5,40
16,57	5,45	8,28	5,30	4,32	5,60	2,16	5,40
22,10	5,48	11,04	5,30	5,76	5,61	2,88	5,41
27,62	5,46	13,80	5,32	7,20	5,62	3,60	5,47
33,15	5,48	16,56	5,35	8,64	5,63	4,32	5,49
38,67	5,50	19,32	5,39	10,08	5,54	5,04	5,52
44,20	5,57	22,08	5,48	11,52	5,67	5,76	5,60
49,72	5,56	24,84	5,49	12,96	5,78	6,48	5,65
55,25	5,62	27,60	5,52	14,40	5,84	7,20	5,70
60,77	5,68	30,36	5,60	15,84	6,00	7,92	5,83
66,30	5,76	33,12	5,69	17,28	6,05	8,64	6,05
71,82	5,76	35,88	5,82	18,72	6,14	9,36	6,47
77,35	6,34	38,64	6,12	20,16	6,22	10,08	6,63
82,87	8,95	41,40	6,58	21,60	6,32	10,80	6,99
88,40	9,72	44,16	7,72	23,04	6,44	11,52	7,56
93,92	9,99	46,92	9,43	24,48	6,65	12,24	8,10
99,45	10,15	49,68	9,85	25,92	7,02	12,96	8,80
104,97	10,27	52,44	10,05	27,36	7,64	13,68	10,29
110,50	10,35	55,20	10,20	28,80	8,42	14,40	10,75
115,92	10,41	57,96	10,38	30,24	10,00	15,12	11,00
121,35	10,46	60,72	10,49	31,68	10,67	15,84	11,18
126,97	10,52	63,48	10,59	33,12	10,97	16,56	11,30
132,60	10,57	66,24	10,65	34,56	11,25	17,28	11,48
138,13	10,60	69,00	10,70	36,00	11,44	18,00	11,60
143,65	10,63	71,76	10,75	37,44	11,57	18,72	11,70
149,17	10,67	74,52	10,80			19,44	11,78
	10,70	77,28	10,84				
		80,04	10,88				
		82,80	10,91				
		85,56	10,93				
		88,32	10,95				
V.tot.: 27 cm ³		V.tot.: 54 cm ³		V.tot.: 81 cm ³		V.tot.: 108 cm ³	

* Les valeurs de la première ligne sont les valeurs du pH de la solution de sel de cuivre. L'addition du chlorure de potassium donne un léger trouble et une baisse de 0,2 à 0,3 d'unité environ (valeurs de la deuxième ligne).

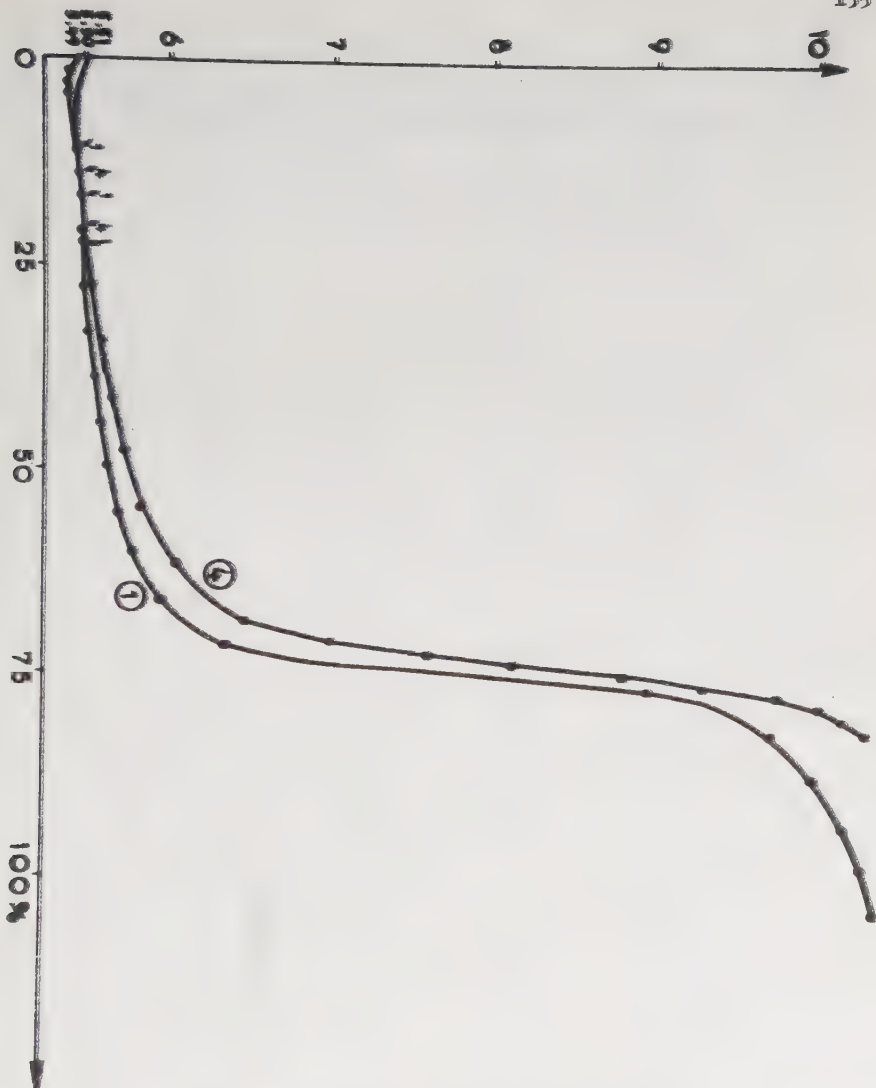


Figure 54.- Titrage de l'acétate de cuivre
par la baryte 0,2773 N,
en présence de chlorure de potassium en excès

Tableau 49.- Précipitation de l'acétate de cuivre par la baryte en présence de K_2SO_4 ou KCl (qté équiv. au sel de Cu)
Volume total initial: 400 cm^3 . - Baryte 0,2930 N.

1,2484 g acétate Cu 1,0896 g sulfate K		1,2624 g acétate Cu 0,9248 g chlorure K	
1 $cm^3 \rightarrow 2,34\%$ neutr.		1 $cm^3 \rightarrow 2,31\%$ neutr.	
% neutr	pH	% neutr	pH
0	5,30	0	5,61
2,34	5,30	1,16	5,69
4,68	5,30	2,31	5,71
7,02	5,30	3,47	5,78
9,37	5,30	4,63	5,79
11,71	5,30	5,79	5,79
21,08	5,32	6,95	5,80
30,45	5,38	8,11	5,79
39,82	5,48	9,26	5,69
49,20	5,58	11,58	5,65
58,57	5,70	13,90	5,60
63,25	5,80	18,53	5,57
67,94	5,98	23,16	5,57
70,28	6,03	27,80	5,59
72,62	6,21	32,43	5,60
73,79	6,28	37,06	5,64
74,97	6,42	41,70	5,70
76,14	6,60	46,33	5,71
77,31	6,80	50,97	5,73
79,65	7,07	55,60	5,83
82,00	7,45	60,23	5,90
84,34	8,30	64,87	6,00
86,68	8,68	69,50	6,19
89,02	9,07	71,82	6,40
91,37	9,30	72,97	6,59
93,71	9,42	74,13	6,83
96,05	9,57	75,29	8,81
98,39	9,68	76,45	9,22
100,74	9,76	77,61	9,55
103,08	9,83	78,77	9,71
105,42	9,92	81,08	9,95
107,79	9,99	83,40	10,10
110,11	10,04	88,04	10,30
112,45	10,09	92,67	10,42
114,79	10,13	97,30	10,51
117,14	10,17	100, .	,
Vol. tot.: 400 cm^3		Vol. tot.: 400 cm^3	

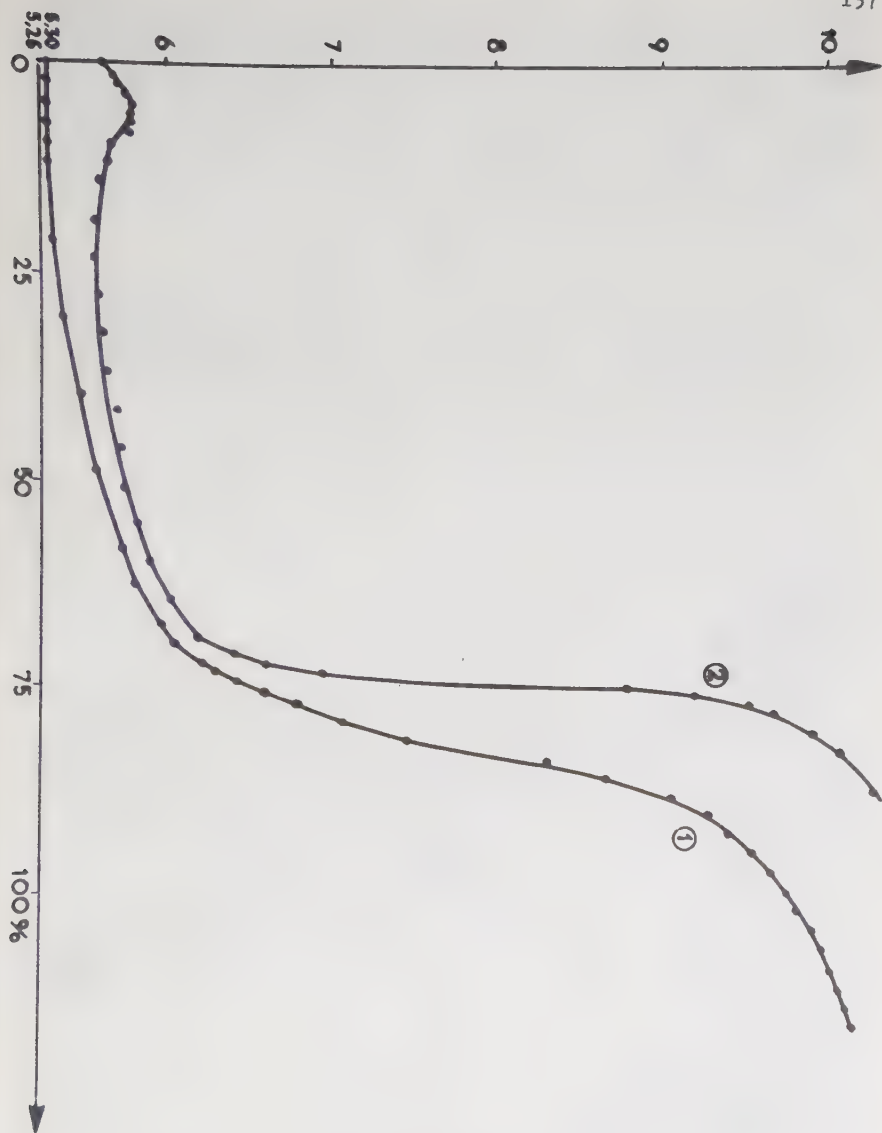


Figure 55.- Titration de l'acétate de cuivre
par la baryte 0,2930 N,
en présence de sulfate ou de chlorure de
potassium en quantité équivalente.

complètement sur l'hydroxyde de cuivre, pour donner le sel basique (1,3), c'est-à-dire avec le chlorure, le sulfate, le nitrate, et même le chlorate, ainsi qu'avec le formiate et le trichloroacétate, l'addition de base, par un mécanisme non entièrement élucidé, donne d'abord le sel basique (1,3) [pour le trichloroacétate, voir (107)]. Il y a probablement précipitation préalable d'hydroxyde, qui réagit aussitôt sur la solution en excès, ou bien formation d'un sel basique provisoirement soluble. Pour l'acétate et le propionate, dont l'action sur l'hydroxyde de cuivre est beaucoup plus lente (et d'ailleurs compliquée de plusieurs stades) ou pour lesquels la précipitation du sel basique est plus lente, le titrage rapide conduit à la précipitation d'hydroxyde.

Dans le cas de ces deux derniers sels, si le titrage est lent, si la quantité de base ajoutée n'est pas trop grande, et surtout si la concentration résiduelle de la solution en sel de cuivre est suffisante, on obtiendra un précipité de sel basique (1,3) ou (2,5), suivant le cas, précipité vert jaunâtre. Si cette dernière condition n'est pas remplie, même en attendant longtemps, on aura encore l'hydroxyde, ou même l'oxyde basique, car l'hydroxyde semble se déshydrater plus vite en présence d'un peu de sel soluble que dans l'eau pure.

Nous ne pensons pas qu'il faille faire intervenir ici des considérations de produit de solubilité de l'hydroxyde ou des divers sels basiques, dont les valeurs différentes conditionneraient la précipitation de tel ou tel produit. Ou plutôt, il nous semble que nous ne pouvons pas, en l'état actuel de nos connaissances, discuter utilement de cette question, car les expériences effectuées ne nous permettent pas de définir exactement quelles sont les espèces ioniques ou moléculaires présentes en solution. Il est certain d'autre part que le facteur temps prend dans ces réactions une importance très grande, et que la concentration résiduelle en cuivre de la solution est elle-même une donnée essentielle.

Les courbes précédentes appellent encore quelques remarques particulières. Les deux premières courbes relatives au formiate correspondent à une légère montée initiale du pH (0,3 et 0,13 unité pH respectivement) (fig.50), la solution restant limpide, puis le trouble apparaît brusquement, avec une baisse de 0,5 et 0,3 unité pH respectivement. Il y a eu vraisemblablement maintien temporaire en solution d'un sel basique. La 3ème courbe, qui correspond à une solution initiale plus concentrée, ne présente pas ce phénomène, mais donne dès le début une baisse de pH, avec passage par un minimum très aplati. Ceci peut être dû à une modification de la dissociation du formiate en présence d'un peu de sel de baryum, ou à une adsorption d'ions OH^- par le précipité, ce qui laisserait en solution un excès d'ions H^+ .

(A noter que le virage a lieu un peu avant le point indiqué de 75 % de l'acide neutralisé, mais cela peut être dû à un peu d'eau restant dans le sel "anhydre" dont la dessiccation absolue n'a pas été vérifiée.)

L'influence de la concentration initiale en sel de cuivre se fait nettement sentir. Par exemple, avant le point d'inflexion, à pourcentage neutralisé égal, il reste plus de cuivre en solution pour la courbe 3 que pour la courbe 1: d'où un pH plus bas. Après le point d'inflexion, pour avoir le même pourcentage de base en excès (pour 90% par exemple par rapport au sel initial), on a dû mettre plus de base dans le cas 3 que dans le cas 1: d'où un pH plus élevé. Le décalage est à peu près de 0,3 unité pH pour une variation de concentration dans le rapport de 1 à 2.

On remarque que le sel basique ainsi précipité est assez stable, puisqu'on a pu au cours des titrages (effectués rapidement, il est vrai), atteindre presque la quantité de base nécessaire à la précipitation de l'hydroxyde, sans avoir d'autre modification de la courbe, et en particulier, sans avoir l'annonce d'une autre inflexion.

Dans le cas de l'acétate et du propionate, c'est au contraire une légère montée du pH que l'on observe au début (quelques dixièmes d'u-

nité), avant d'avoir un palier quasi horizontal. On observe également un décalage, mais plus faible, pour des concentrations différentes. Il n'y a rien d'autre à signaler.

La neutralisation de l'acétate (et il en serait certainement de même pour le propionate) en présence de sel minéral en grand excès donne au début une légère baisse du pH, puis un palier, mais on observe ici le point d'inflexion pour 75 % d'acide neutralisé, comme dans le cas d'un sel minéral de cuivre seul, et il y a formation d'un précipité de sel minéral basique (1,3), vert jaunâtre, et non d'hydroxyde bleu. Là encore, il ne peut être question de comparer des produits de solubilité de sels basiques minéraux et organiques. La présence du sel minéral modifie complètement les équilibres ioniques, et, dans les conditions ainsi réalisées, tout se passe comme si l'on avait seulement le sel minéral.

Le fait d'utiliser de la baryte en présence de sulfate de potassium en excès n'amène aucun phénomène nouveau, si ce n'est la précipitation de sulfate de baryum.

Cependant, dans les deux dernières séries d'expériences (fig.55), avec des sels minéraux en quantités équivalentes à celles du sel organique de cuivre, l'action du sulfate diffère beaucoup de celle du chlorure. Ceci n'est pas un phénomène général (il ne se retrouverait sans doute pas pour d'autres bases), mais un phénomène particulier, dû à l'emploi de baryte. Il y a en effet toujours assez d'ions Cl^- dans la solution pour qu'on soit dans les conditions précédentes, c'est-à-dire avec un excès de sel minéral. Au contraire, dans le cas du sulfate, il y a précipitation progressive des ions SO_4^{--} sous forme de sulfate de baryum, en même temps que sous forme de sulfate basique de cuivre, et lorsqu'on arrive au point d'inflexion prévu (75% d'acide du sel de cuivre neutralisés), il reste encore de l'acétate soluble, et plus d'ions sulfuriques, ce qui nous ramène dans les conditions du sel organique seul, c'est-à-dire qu'on a une variation relativement lente du pH, une inflexion à pente relativement faible, et une précipitation étalée sur une grande zone de neutralisation, avec précipitation, en fin de neutralisation d'hydroxyde de cuivre.

De ce qui précède, il résulte que l'on peut doser le cuivre dans les solutions de sels organiques de ce métal, formiate, acétate, propionate, en prenant une solution de baryte comme réactif titrant, et en s'arrêtant à pH 8-8,5. Il suffira de tenir compte du fait que le formiate donne un précipité de sel (1,3) et que les deux autres sels donnent de l'hydroxyde. L'addition d'un gros excès de sulfate ou de chlorure de potassium donne un point d'inflexion à pH 8 pour la précipitation d'un sel (1,3) également. S'il y a trop peu d'ions sulfuriques, le titrage par la baryte ne convient pas.

On n'a pas étudié la précipitation dans les solutions acidulées de ces sels (par l'acide correspondant). Peut-être y aurait-il deux points d'inflexion assez nets pour que l'on puisse titrer par ce procédé l'acide libre et le cuivre. Quoi qu'il en soit, la fin de précipitation du cuivre donne la somme (acide libre + sel), et on peut faire un dosage électrolytique du cuivre, ce qui est assez rapide. Il semble donc que l'on puisse ainsi s'affranchir de la distillation assez longue de l'acide organique, telle qu'on l'a décrite dans le travail cité précédemment (12).

III.- Action de l'hydroxyde de cuivre à froid. - L'action de l'hydroxyde de cuivre à froid sur les solutions de sels de ce métal dépend de l'acide du sel considéré et de la concentration en sel.

Dans un autre travail (10), nous avons pu montrer que le formiate en solution réagit rapidement sur de l'hydroxyde séché d'une préparation ancienne et sur une suspension d'hydroxyde frais. Il se forme le sel (1,3,0) et le cuivre soluble disparaît de la solution. Ceci a pu être appliqué à la préparation du sel (1,3,0), avec un léger excès de sel soluble, et, avec un gros excès, à la préparation du sel (1,2,0), à condition de laisser au mélange un temps suffisant pour

que la réaction soit complète (chap. III).

Dans le cas de l'acétate et du propionate, la réaction des solutions sur l'hydroxyde est plus lente. On peut séparer sur filtre en verre fritté, au bout de temps divers, solutions et solides en suspension. Ces derniers sont soigneusement lavés sur filtre. On retrouve alors dans le filtrat plus de cuivre que la quantité introduite sous forme de sel soluble.

Si l'on admet, ce qui sera justifié par la suite, qu'il se forme d'abord le sel (1,1,5) et que celui-ci est décomposé par l'eau en sel (1,3,2) insoluble et sel neutre soluble, on peut écrire



De 3 moles de sel soluble introduit, il n'en devrait rester que 2 en solution. Si l'on en trouve plus (et l'on a retrouvé jusqu'à 119 % du cuivre initial, malgré un excès d'hydroxyde), c'est nécessairement parce qu'il y a eu solubilisation partielle sous forme de sel basique soluble.

Dans les expériences citées (10), seule la première réaction a pu se faire, et encore partiellement seulement, pendant le contact assez court des réactifs. La seconde s'effectue au cours du lavage sur le filtre. Par conséquent, si la quantité d'hydroxyde solubilisé est assez grande, il est normal de retrouver en solution plus de cuivre que la quantité introduite.

La nature du solide semble dépendre du temps de réaction. En réalité, le facteur primordial est, ici encore, la concentration finale en sel de cuivre soluble, si l'on a pris soin d'attendre que l'évolution de la réaction soit terminée.

On a réalisé avec l'acétate de cuivre et l'hydroxyde un ensemble de réactions destinées à mettre en évidence le mécanisme de l'action réciproque de ces deux corps. Dans un tube à essais ($d=17-18$ mm, $l=200$ mm), on a introduit 1,614 g d'hydroxyde "sec" à 62,08 % de cuivre, soit 1,002 g de cuivre métal, et 20 cm³ de solution 0,263 M d'acétate, soit 0,334 g de cuivre métal. La réaction a demandé environ 4 heures pour être complètement terminée. Elle a été recommencée dans 24 tubes à essais semblables, contenant tous la même quantité (1,614g) d'hydroxyde de cuivre. Chaque tube recevait la solution de sel neutre 10 minutes après le précédent. On agitait un peu et on laissait reposer. Après 4 heures, on avait sous les yeux un tableau instantané de l'évolution complète de la réaction (fig. 56, pl. IV). Les tubes sont numérotés de 1 à 12 en haut, et de 13 à 24 en bas, en allant de gauche à droite. Le tube n°1 a été le dernier rempli: il représente le début de la réaction. Au départ, la suspension se séparait en deux couches, l'hydroxyde tombant au fond et restant surmonté d'un liquide foncé (tube n°1). Puis (tubes 4 à 10), la suspension, très fluide au début, devient assez rapidement plus visqueuse, l'hydroxyde gonfle et pâlit. Au bout d'une heure environ, le tout est pris en masse, si bien qu'on peut retourner le tube sans en renverser le contenu. Cet état dure environ 1 heure (tube 12). Puis la pâte semble se resserrer et exprimer son liquide (tubes 13 à 16). En même temps, le solide vire progressivement du bleu pâle au vert jaunâtre clair. Finalement, le solide n'occupe plus qu'un volume réduit au fond du tube (tubes 20 à 24). Une petite quantité se trouve dans une mousse surmontant le liquide.

Comme on a pu le vérifier au cours de nombreux essais, il se forme d'abord le sel (1,1,5) bleu, peu soluble, mais non absolument insoluble. La durée de la prise en masse est d'autant plus courte que la solution est plus concentrée. Si après la formation du sel (1,1,5) la solution qui imbibe le produit d'aspect caséeux ainsi formé conserve une concentration suffisante (3 % environ en acétate), le sel (1,1,5) reste stable.

Dans le cas contraire, l'évolution se fait vers un sel vert au-

nâtre, qui est le sel (1,3,2), dont c'est un mode de préparation avantageux (pas d'impuretés introduites). Si la concentration initiale est trop faible, la prise en masse n'a pas lieu et on semble atteindre directement le sel (1,3,2). En réalité, nous avons beaucoup de raisons de penser qu'il n'en est rien. Il est bien probable qu'il y a solubilisation sous forme de sel basique, puis reprécipitation.

Le propionate donne, du moins au début, une action tout à fait comparable. Il y a formation d'un sel (1,1,5), relativement soluble. Celui-ci se décompose également en solution diluée, mais on obtient ici un autre sel, d'un vert plus marqué, le propionate basique (2,5,8).

IV.- Action de l'hydroxyde de cuivre à chaud.- Le formiate agit instantanément à chaud pour donner le sel (1,3,0), un peu plus lentement pour donner le sel (1,2,0) et à condition qu'il y ait assez de sel neutre. Nous n'avons fait en cela que confirmer les expériences antérieures de RIBAN (83) et de FOWLES (84).

L'action de l'acétate est plus intéressante. Des essais préliminaires ayant montré que l'on pouvait obtenir la transformation réciproque des divers sels basiques, une étude complète à 60°C a permis de mettre au point un procédé de préparation du sel (1,2,0) pur.

Une certaine quantité d'hydroxyde de cuivre a été additionnée de sel neutre et d'eau. Le sel neutre représentait de 50 à 300 % de la quantité théorique nécessaire à la préparation du sel (1,2,0). Au bout de 3 jours à l'étuve, le mélange était séparé sur verre fritté et lavé à l'eau pure. Le sel insoluble était traité à l'ammoniaque concentrée: ce procédé avait pour but de dissoudre le sel basique (soluble dans l'ammoniaque) et de séparer l'oxyde noir (insoluble dans ce réactif). Toutes les solutions ont été électrolysées pour la détermination du cuivre; les résidus ont été dissous et les solutions électrolysées. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 50 et représentés par les figures 57 A et 57 B.

Tableau 50

Récipients	1	2	3	4	5	6
Hydroxyde (%) Cuivre	1,5854 1	1,5854 1	1,5854 1	1,5854 1	1,5854 1	1,5854 1
Sel soluble (%) Cuivre	0,7855 0,25	1,5709 0,50	2,3564 0,75	3,1419 1,00	3,9274 1,25	4,7129 1,50
Eau	50	50	50	50	50	50
Cu soluble H ₂ O	0,1561	0,4006	0,5844	0,4949	0,7170	0,9429
Cu soluble NH ₃	0,2280	0,1898	0,3387	1,3584	1,5093	1,5447
Cu insol.NH ₃	0,8635	0,9085	0,8197	0,1523	0,0241	0,0134
Cu total tr.	1,2476	1,4991	1,7429	2,0056	2,2504	2,5010
Cu total calc.	1,2500	1,5000	1,7500	2,0000	2,2500	2,5000
Cu sol.H ₂ O %						
Cu sol.initial	62,44	60,16	77,92	49,49	57,36	62,66
Cu sol.NH ₃ %						
Cu insol.init.	22,80	18,98	33,87	135,84	150,95	154,47
Cu insol.NH ₃ %						
Cu insol.init.	66,35	90,35	81,97	15,25	2,41	1,34

%- L'hydroxyde légèrement humide contenant 63,073 % de cuivre, il faut en prendre 1,5854 g pour avoir 1 g de cuivre métal sous forme d'hydroxyde.

100%-L'acétate (1,0,1) utilisé contenant 31,82 % de cuivre, il faut en prendre 3,1419 g pour avoir 1 g de cuivre soluble.

Dans les figures 57 A et 57 B, on a porté en abscisses les pourcentages de cuivre soluble, par rapport au cuivre insoluble utilisé sous forme d'hydroxyde. On remarquera que la formation du sel (1,2,0) devrait être complète pour 50 % de cuivre soluble par rapport au

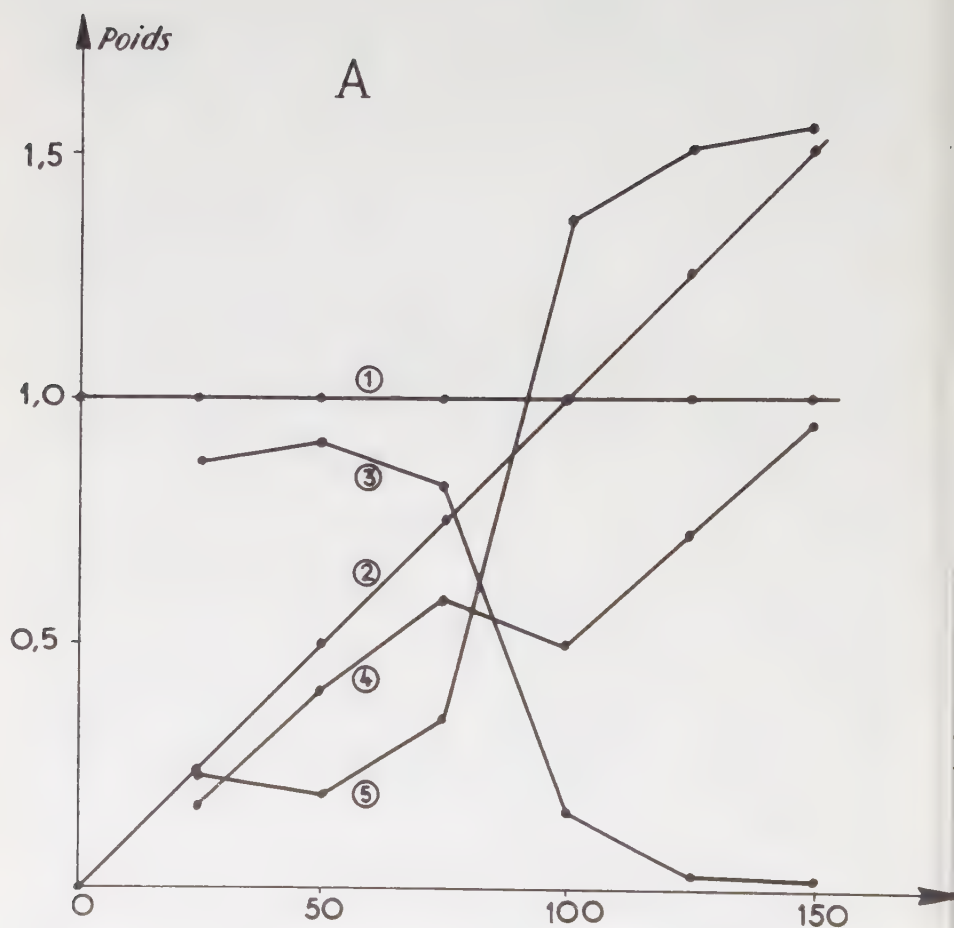


Figure 57 A.-

- 1-Poids de cuivre de l'hydroxyde *Cu sol./Cu insol. en %*
 2-Poids de cuivre du sel (1,0,1)
 3-Cuivre insoluble dans l'ammoniaque
 4-Cuivre soluble dans l'eau
 5-Cuivre soluble dans l'ammoniaque

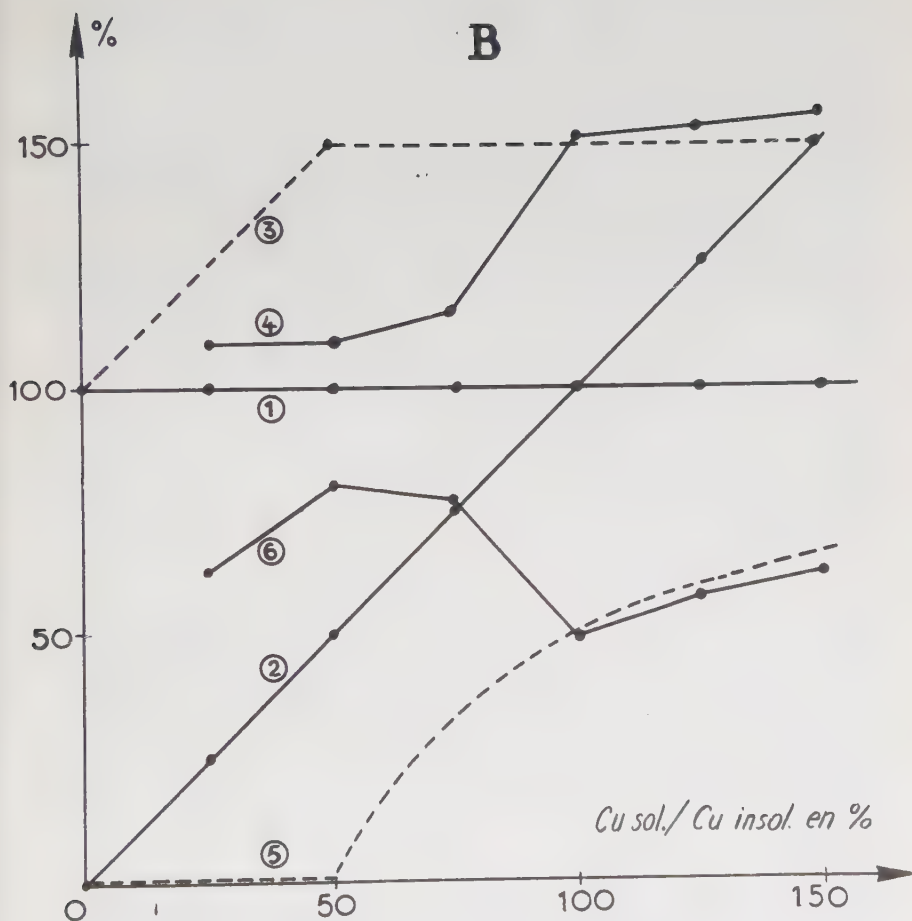


Figure 57 B.-

- 1-Cuivre sous forme d'hydroxyde
- 2-Cuivre soluble/Cuivre insoluble, en %
- 3-Cu insol.final/Cu insol.initial, en % (calculé)
- 4-Cu insol.final/Cu insol.initial, en % (trouvé)
- 5-Cu sol.final/Cu insol.initial, en % (calculé)
- 6-Cu sol.final/Cu insol.initial, en % (trouvé)

cuivre insoluble. En ordonnées on a porté les poids de cuivre en grammes (fig. 57 A) trouvés dans les divers produits et les diverses expériences; dans la figure 57 B, on a porté ces mêmes valeurs exprimées en pourcents du cuivre insoluble initial. Dans le tableau 50, on a donné, à titre de vérification, le cuivre total trouvé et calculé: ces valeurs concordent remarquablement.

Du tableau et des courbes, il résulte les conséquences suivantes:

1°)- même avec une quantité de cuivre soluble atteignant 100 % du cuivre insoluble de l'hydroxyde, c'est-à-dire avec la quantité double de celle théoriquement nécessaire à la formation du sel (1,2,0), il y a encore une certaine quantité d'oxyde noir (courbe 3 A).

2°)- si le cuivre soluble est en gros excès (2,5 à 3 fois la quantité nécessaire), la quantité de sel (1,2,0) formé dépasse légèrement la quantité prévue (courbes 5 A et 4 B), par suite d'une hydrolyse partielle de la solution. Le sel obtenu est pur, exempt d'oxyde noir.

3°)- dans les mêmes conditions, la quantité de cuivre soluble s'approche de la quantité théorique (courbes 5 B et 6 B).

4°)- pour des quantités trop faibles de sel soluble, il y a transformation de l'hydroxyde en oxyde, insoluble dans l'ammoniaque (courbe 3 A). Le premier point de cette courbe devrait se trouver plus haut, mais la réaction n'était peut-être pas entièrement terminée. Celle-ci se fait par l'intermédiaire des sels (1,1,5) et (1,3,2) et il restait sans doute un peu de cuivre, sous forme de sel (1,3,2), soluble dans l'ammoniaque. Une petite quantité d'acétate soluble semble donc accélérer la déshydratation et le noircissement de l'hydroxyde de cuivre.

5°)- même dans ces cas, le cuivre soluble ne se retrouve pas tout entier (courbes 4 A et 6 B), et on a plus de cuivre insoluble au total (courbe 4 B), car une partie reste sans doute sous forme de sel (1,3,2). La courbe 4 B a été obtenue en additionnant les pourcents de cuivre soluble et de cuivre insoluble dans l'ammoniaque, c'est-à-dire tout le cuivre insoluble dans l'eau.

6°)- pour préparer le sel (1,2,0) pur, exempt d'oxyde noir, il est recommandé de mettre en présence

1 gramme de cuivre sous forme d'hydroxyde

2,5 à 3 grammes de cuivre sous forme d'acétate neutre

50 grammes d'eau

et de laisser le tout à l'étuve à 60°C, en récipient fermé, pendant 3 ou 4 jours au moins. On filtre sur verre fritté, on lave avec une solution tiède à 3-4 % d'acétate neutre, pour éliminer un éventuel sel (2,1,5) soluble, mais qui se décomposerait en présence d'eau. La solution d'acétate devra être acidulée légèrement par une goutte d'acide acétique pour 100 cm³. On lavera ensuite à l'eau, puis à l'alcool à 95°, et on laissera sécher.

7°)- tout ce qui précède ne s'applique évidemment que pour la quantité d'eau indiquée. Une forte variation de la quantité d'eau utilisée modifierait les conclusions obtenues.

En résumé, l'action des bases fortes, à froid, sur les solutions des sels de cuivre permet de différencier nettement formiate d'une part, acétate et propionate d'autre part. L'action à froid et à chaud de l'hydroxyde de cuivre a mis en évidence les transformations successives des sels les uns en les autres. Toutefois, nous n'avons pas transformé le sel (1,2,0) en un autre sel pur. Ce sel est stable à chaud en présence d'une solution concentrée d'acétate neutre.

Le propionate agit comme l'acétate. Pour ce sel, on n'a pas fait d'essais systématiques à chaud, mais ce qui a été dit au chapitre III, au sujet des préparations des propionates basiques, et en particulier du propionate (1,2,0), per. et d'envisager une préparation de ce sel calquée sur la préparation de l'acétate (1,2,0), peut-être en modifiant quelque peu les concentrations en sel soluble.

Chapitre XIII

Action de la chaleur

L'étude de l'action de la chaleur sur les sels organiques de cuivre, sels neutres ou basiques, hydratés ou anhydres, présente un intérêt considérable aussi bien du point de vue pratique que du point de vue théorique.

Quoique la méthode soit abandonnée depuis longtemps, c'est à la distillation sèche de l'acétate de cuivre monohydraté ["verdet de Hollande", COURTANVAUX (173)] qu'on s'est adressé pendant des siècles pour obtenir l'acide acétique concentré ou "vinaigre radical". Bien des expérimentateurs n'ont eu en vue que la préparation elle-même; d'autres se sont préoccupés des diverses phases de l'opération, des proportions relatives du distillat et du résidu solide, des gaz libérés, du sublimé d'acétate cuivreux, de la composition des diverses portions en lesquelles l'acétate de cuivre se partage par pyrolyse.

Bien qu'ANGEL et HARCOURT (174) aient fait une bibliographie complète de la question et analysé les travaux antérieurs au leur, nous rappellerons les anciennes expériences, en mettant en évidence le mode opératoire utilisé, le but poursuivi, et les conclusions auxquelles ont abouti les auteurs.

LEMBERY (175), dans son "Cours de Chymie", indique d'une façon succincte le mode de préparation de l'acide acétique concentré.

Plusieurs auteurs soumettent le sel neutre cristallisé à l'action de la chaleur, sans se préoccuper de contrôler la température atteinte, ni de la maintenir fixe. De LASSONNE (176) explique la perte de poids qu'il constate par l'existence d'un dégagement de gaz. CHAPTAL (96), PROUST (100), BERZELIUS (22), ROUX (99), etc... utilisent cette décomposition dans un but analytique. Ils déterminent ainsi le poids de résidu, passé à l'état d'oxyde CuO , en présence d'air.

BERTHOLLET (177), ADET (178), CHAPTAL (179), FOURCROY (180), PROUST (100), DARRACQ (181), PROUST (182), FOURCROY (183), recherchent des preuves, les uns en faveur, les autres à l'encontre de l'existence de deux acides, acide acéteux (vinaigre distillé) et acide acétique (vinaigre radical). Tous ces auteurs se sont occupés du distillat, mais ni de la marche de la décomposition du sel, ni du résidu solide.

COURTANVAUX (173), les frères DEROSNE (184), CHEVENIX (185), ont fractionné dans le temps les produits de la distillation de l'acétate monohydraté. Ils ont eu au début un acide moins fort, contenant l'eau de cristallisation du sel, et, à la fin, un acide très concentré, se congelant au froid, inflammable, plus léger que certaines portions recueillies auparavant. L'inflammabilité de l'acide ainsi préparé avait déjà fait l'objet de controverses (186). Les frères DEROSNE (184) ont nettement caractérisé l'acétone dans cette préparation. En 1937, des auteurs chinois (187) ont essayé d'orienter la décomposition thermique de l'acétate de cuivre vers la production d'acétone. ROUX (99) conseille de déshydrater auparavant l'acétate de cuivre, pour avoir un acide plus concentré.

De LASSONNE (176) décrit la production d'un sublimé blanc de "fleurs de cuivre", l'acétate cuivreux, que VOGEL (188) prend pour de l'acétate cuivrique anhydre. ROUX (99) l'a obtenu également et a cherché en vain à le reproduire par réduction de l'acétate cuivrique en solution aqueuse par le cuivre métallique. ANGEL et HARCOURT (174) et MALTBY (189) l'obtiennent également. Notons que CHANCEL (190) a obtenu de même le butyrate cuivreux par chauffage brusque du butyrate cuivrique.

Tous les auteurs s'accordent sur la présence de carbone dans le résidu de la distillation de l'acétate de cuivre et sur le caractère pyrophorique du cuivre obtenu. VOGEL (188), ANGEL et HARCOURT (174), ont trouvé du protoxyde de cuivre dans le solide résiduel.

ROUX (99) semble être le premier à avoir appliqué une méthode dif-

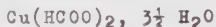
férente: il soumet son sel à une température constante, qu'il maintient aussi longtemps que des produits gazeux ou liquides se séparent. Il vérifie par la constance du poids du récipient contenant le sel qu'il est arrivé à un état bien déterminé. Il fait alors varier la température par bonds successifs et procède ainsi à une sorte d'analyse thermogravimétrique discontinue.

Toutes ces opérations ont été effectuées à la pression atmosphérique. Les premiers, ANGEL et HARCOURT (174) réalisent la décomposition sous vide de l'acétate cuivrique et analysent avec soin les gaz dégagés.

V. KOHLSCHÜTTER et M. LÜTHI (73) ont examiné au microscope à platine chauffante la déshydratation et la décomposition de l'acétate de cuivre hydraté.

Les acétates basiques de cuivre ont donné lieu à un nombre bien moindre de travaux. PROUST (100, 101) et ROUX (99) ont pyrogéné l'acétate basique (1,1,5) et en ont retiré l'acide acétique concentré. DESTOUCHES (191) remarque que, pour avoir une plus grande quantité d'acide acétique concentré, il valait mieux distiller l'acétate neutre qu'un sel basique. PROUST (100, 101) a également soumis à la distillation le sel basique (1,3,2). DESTOUCHES (191), PHILLIPS (91), BERZELIUS (22), ont chauffé à l'étuve les sels basiques (2,1,5) et (1,1,5) et déterminé les pertes de poids subies par ces corps à 60° et à 100°. ROUX (99) a opéré de même avec le sel (1,2,0). Enfin, la décomposition totale et l'oxydation du résidu ont été réalisées dans un but analytique par CHAPTAL (96), PROUST (100), BERZELIUS (22).

HOPMANN et SCHUMPELT (192) ont étudié la décomposition d'un formiate neutre hydraté qu'ils écrivent



et qui est vraisemblablement le tétrahydrate partiellement effleuré. Les conditions réalisées par ces auteurs sont très mal déterminées. Ils opéraient sur une masse importante (10 g) de sel, qu'ils introduisaient brusquement dans un four à 450-500°C. Il n'est pas possible de préciser alors l'allure de la courbe d'échauffement de leur produit. Il se peut que de l'eau, provenant des parties centrales en train de se déshydrater, et n'ayant atteint qu'une température assez modérée, vienne réagir sur les portions externes, plus chaudes et déjà déshydratées. De plus, ce qui ne simplifie pas l'interprétation de leurs résultats, ils ont opéré sous courant de gaz carbonique légèrement humide.

V. KOHLSCHÜTTER et M. LÜTHI (73) ont examiné sous le microscope à platine chauffante la déshydratation du formiate tétrahydraté et la décomposition du formiate anhydre.

V. KOHLSCHÜTTER et M. CHRISTEN (87) ont opéré la décomposition sous vide des formiates tétra et dihydratés, du formiate anhydre, ainsi que des formiates doubles de cuivre et de baryum anhydre et hydraté. Leur but était la détermination de l'influence que la position réciproque des constituants du cristal (ions formiques et cuivriques et molécules d'eau) pouvait avoir sur la nature ou les proportions des divers produits de la décomposition. Ces auteurs ont également étudié le formiate basique (1,3,0).

Mlle Colette BECUE (62) a réalisé la décomposition sous vide des formiates anhydre et tétrahydraté, et des formiates basiques (1,2,0) et (1,3,0), suivant une technique déjà utilisée par CAUJOLLE (193), pour divers sels de nickel et de cobalt des premiers acides gras. Cette technique consiste, là encore, à fractionner le produit examiné à des températures différant entre elles de 25°, et à analyser complètement les gaz libérés à chaque palier de température.

Tout récemment, V. ZAPLETAL, J. JEDLIČKA et V. RUŽICKA (194) ont étudié également la décomposition thermique de divers formiates, et en particulier du formiate de cuivre.

Les propionates neutre et basiques ne semblent pas avoir été étudiés dans ces conditions. REARD (27) et PICKERING (54) signalent la

décomposition à 100° du propionate basique (1,1,0) et V.KOHLSCHÜTTER et M.CHRISTEN (87) la déshydratation du propionate monohydraté.

Les techniques modernes utilisées dans les laboratoires de chimie permettent d'obtenir d'autres résultats et d'autres renseignements sur la décomposition par la chaleur des divers sels de cuivre étudiés précédemment. La thermobalance, en particulier, réalisant l'enregistrement continu du poids d'un échantillon en fonction du temps, permet de fixer avec précision les particularités de la réaction, température de début de décomposition, transformations intermédiaires, produit final obtenu, si l'on a par ailleurs enregistré la température en fonction du temps.

Un autre but que nous avons poursuivi dans cette étude est la détermination des zones de stabilité des diverses espèces chimiques en fonction de la température, en vue de leur préparation et de leur séchage, et la recherche éventuelle d'espèces chimiques nouvelles, la confirmation ou l'infirmité au contraire de l'existence de certains produits de déshydratation des sels basiques. Les espèces chimiques étudiées apparaissent sur les courbes thermogravimétriques par des paliers horizontaux. Leur décomposition peut se déduire facilement de l'ordonnée de ces paliers, et l'on a étalonné l'appareil.

Les expériences dont il va être question ont été réalisées avec une thermobalance de Chevenard. Une étude préliminaire a montré qu'il suffisait d'atteindre 400°C dans l'air pour détruire complètement les sels de cuivre étudiés.

La température était déterminée en enregistrant en fonction du temps la force électromotrice d'un couple BTE-CTE (fourni par les Acieries d'Imphy), au moyen d'un Speedomax Leeds & Northrup 0-15mV. La force électromotrice d'un tel couple peut être représentée en fonction de la température par une formule du type

$$e = at + bt^2$$

On a calculé les coefficients a et b par la méthode des moindres carrés au moyen de 4 points fixes (195):

Ebullition de l'eau	99,45°C	6,03 mV
(corrigée pour la pression au moment de l'expérience)		
Solidification de l'étain	231,9	15,12
Solidification du plomb	327,3	22,39
Solidification du zinc	419,5	29,06

On a trouvé

$$a = 0,06028 \text{ mV/}^\circ\text{C} \quad b = 0,00002220$$

A 400°C, la force électromotrice du couple est de l'ordre de 28mV. On a dû faire un décalage d'échelle au moyen d'un potentiomètre auxiliaire.

On a essayé de réaliser une montée aussi linéaire que possible de la température en fonction du temps, au moyen d'un alternostat réglable manuellement. On a surtout cherché à réaliser d'une expérience à l'autre une même allure de la montée de température dans le four. On a pu obtenir une vitesse de chauffe de l'ordre de 3°C par minute, vitesse assez faible pour qu'on puisse admettre que tout l'échantillon est à la même température, et que celle-ci est égale à celle du couple placé au voisinage même du produit étudié.

Les masses de substance étudiées ont été de 750 mg (sauf indication contraire). Des repères marqués sur la courbe thermogravimétrique et sur la courbe "f.é.m.-temps" permettent de connaître à chaque instant la température et le poids du corps en expérience.

Le principe de la thermobalance de Chevenard est trop connu pour qu'on décrive à nouveau ce dispositif. On n'en donnera qu'un schéma simplifié (fig.50), dont le fonctionnement est évident.

Les résultats expérimentaux peuvent être considérés sous plusieurs points de vue:

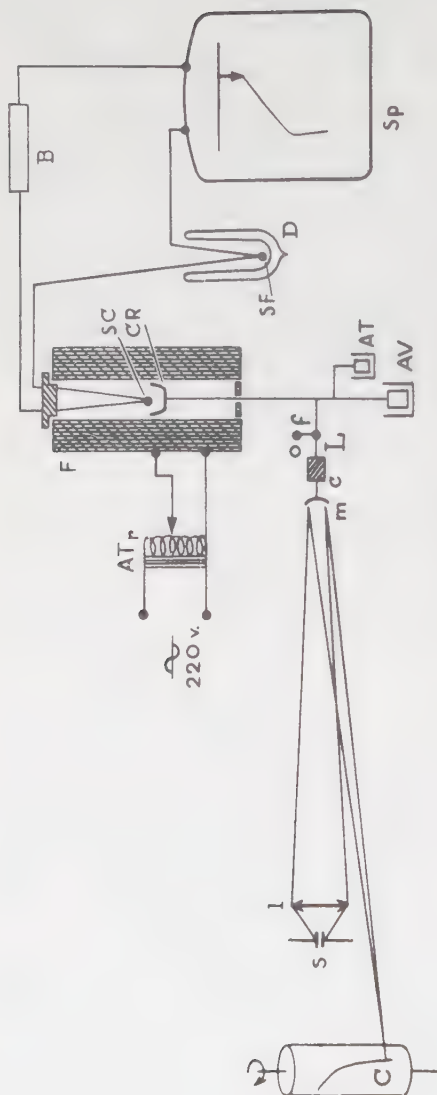


Figure 58.- Schéma de fonctionnement de la thermobalance de CHEVENARD.

- C : cylindre vertical, avec papier photographique
 s : source lumineuse, point et fente éclairés
 l : condensateur envoyant la lumière sur le miroir m
 m : miroir concave donnant l'image de s sur C
 L : levier suspendu par les fils f au point fixe O
 c : contrepois d'équilibrage
 AT : amortisseur transversal
 AV : amortisseur vertical
 F : four vertical
 ATr : alternostat réglable
 SC : soudure chaude } couple
 SF : soudure froide } BTE-CTE
 CR : creuset de porcelaine
 D : vase de Dewar avec eau et glace
 B : boîte de compensation
 Sp : Speedomax 0-15 millivolts

la déshydratation des sels neutres hydratés
 la déshydratation des sels basiques hydratés
 la déshydratation des sels basiques anhydres
 la décomposition proprement dite

Comme on l'a déjà indiqué au chapitre II, on a étudié également les courbes thermogravimétriques des produits de départ, oxyde, hydroxyde et carbonate basique de cuivre. C'est de ces corps qu'il sera question en premier lieu. C'est l'hydroxyde qui est le plus important. En effet, FAUCHERRE (196) présente 3 thèses relativement à la formation des sels basiques, thèses que l'on peut résumer brièvement comme suit:

- a)- les produits obtenus sont des composés définis;
- b)- il y a remplacement, ordonné ou non, des OH du réseau cristallin de l'hydroxyde par les anions du sel soluble;
- c)- les produits obtenus sont des composés d'adsorption.

Si la dernière hypothèse était valable dans le cas qui nous occupe, les sels basiques devraient conserver en partie les propriétés de l'hydroxyde de cuivre, et peut-être se déshydrateraient-ils comme celui-ci, et à la même température.

Comme on a préparé quelques ammines, on les a également soumises à la pyrolyse, pour voir si elles pourraient donner par perte de leur ammoniac le sel anhydre correspondant.

On donnera également les résultats de la décomposition de quelques produits mal définis, préparés au cours de ces recherches (chap. VI) et enfin les courbes thermogravimétriques du formiate et de l'acétate de nickel, pour permettre une comparaison avec les sels de cuivre.

A.- Produits initiaux.

L'hydroxyde de cuivre, que ce soient les très fines particules qui donnent avec l'eau une suspension moirée (fig.1, pl. I) ou le produit plus grossier (fig.2, pl. I), peut se conserver jusqu'à un an sans noircir. Cet hydroxyde a été abandonné à l'air dans le laboratoire. Il contient toujours un peu d'eau, adsorbée probablement assez fortement, qui s'échappe entre 47° et 131° pour l'hydroxyde fin (fig.59), entre 51° et 125° pour l'hydroxyde grossier. Le départ progressif de cette eau fait penser à une fixation d'ordre physique plutôt qu'à une éventuelle combinaison chimique (hydrate d'hydroxyde?). Sa présence justifie la teneur en cuivre un peu faible trouvée expérimentalement pour l'hydroxyde "sec" (chap. II, p.10).

L'hydroxyde subit la déshydratation proprement dite, qui le transforme en oxyde CuO , entre 170° et 228° pour les 2 échantillons. Les produits obtenus retiennent encore de l'eau, qu'ils ne cèdent complètement qu'au-delà de 330°C (fig.59). V.KOHLSCHÜTTER et M.LÜTHI (73) observent la déshydratation de l'hydroxyde de cuivre dès 100°, mais ne donnent aucune précision quant à la durée de l'opération. Nous avons constaté personnellement que la température de déshydratation varie beaucoup avec la vitesse de chauffe.

L'oxyde préparé par l'une ou l'autre méthode décrites précédemment (chap. II) retient également de l'eau, en quantité relativement plus importante que l'hydroxyde lui-même. Il la perd entre 60° et 385°, environ. Le départ de cette eau est rapide au début, plus lent à la fin. Bien que la perte de poids soit voisine de la valeur (5,5 %) qui correspond à "l'hydrate brun" de SAKATANI (102), de formule globale $4 \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'allure même de la courbe semble exclure la possibilité d'une telle combinaison. La présence d'eau dans cet oxyde explique également le déficit en cuivre des produits obtenus (ch. II, p. 10 et 11).

Quant à la malachite artificielle, malgré l'excellente concordance entre la teneur en cuivre trouvée expérimentalement et celle calculée pour la formule $\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, on ne peut affirmer que

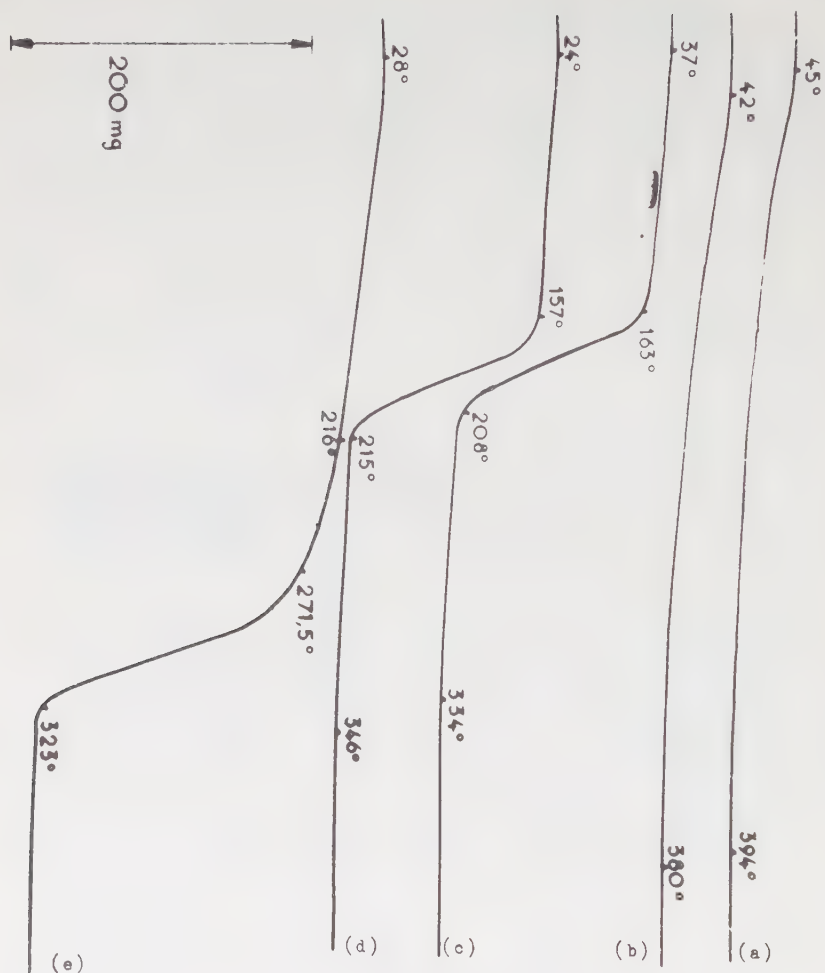


Figure 59.- Courbes thermogravimétriques des produits initiaux:

- a: oxyde de cuivre (Première préparation)
- b: oxyde de cuivre (Deuxième préparation)
- c: hydroxyde de cuivre (hydroxyde fin de la fig.i, pl.I)
- d: hydroxyde de cuivre (hydroxyde gros de la figure 2)
- e: malachite artificielle

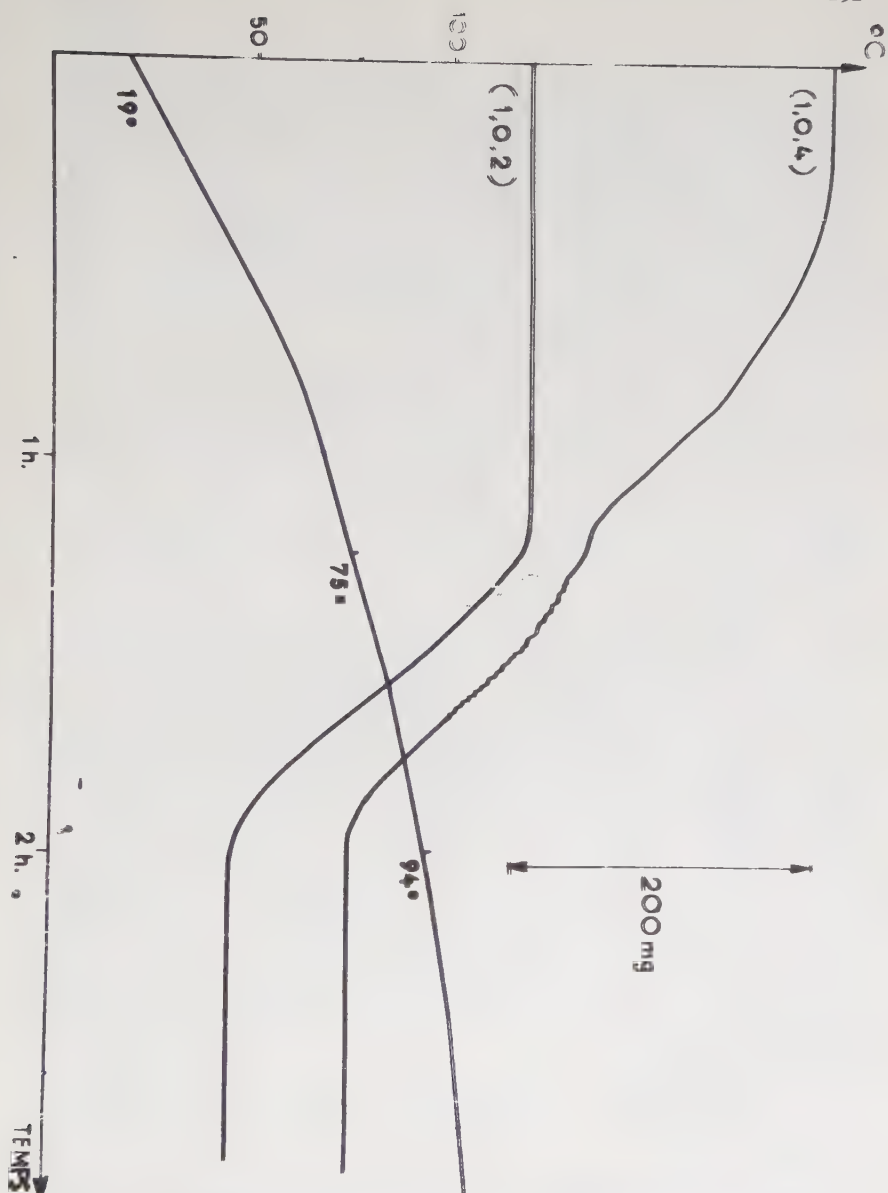


figure 60.- Séchage du dihydrate et du tétrahydrate de formiate de cuivre, en température "asymptotiquement" croissante. Essais effectués sur 1,0000 g de substance.

ce corps ait exactement la formule ci-dessus. Il semble que là aussi nous ayons de l'eau adsorbée, partant progressivement entre 60° et 285°, avant la dissociation proprement dite qui donne CuO et qui se produit vers 300° avec la vitesse maxima.

L'analyse thermogravimétrique de l'oxyde et de l'hydroxyde a été faite pour montrer combien fortement ces produits retiennent de l'eau, dont les dernières traces ne partent qu'au voisinage de la température critique de ce corps. Les expériences sur la malachite ont été faites dans le but d'être complet. Ce que l'on retiendra surtout, c'est la température au voisinage de laquelle la déshydratation de l'hydroxyde se fait avec rapidité: cette température est de l'ordre de 185°, dans les conditions expérimentales réalisées, qui seront les mêmes pour l'étude des autres corps.

B.- Déshydratation des sels neutres hydratés.

Tous les hydrates connus ont été étudiés par analyse thermogravimétrique, sauf le pentahydrate d'acétate de cuivre. Le faible intervalle de stabilité de ce corps dans l'échelle des températures fait qu'il n'y a aucun intérêt à le traiter suivant cette méthode.

I.- Formiates di- et tétrahydratés.- Ces deux sels ont été soumis à l'action progressive de la chaleur ou à une action brusque à 100°.

Par action progressive, nous entendons ou bien une montée asymptotique de la température vers une limite, ou bien la montée régulière décrite auparavant.

Dans le premier cas, on applique au four une tension constante, réglable d'une expérience à l'autre. A cause du rayonnement du four, malgré un apport continu d'énergie, la température tend vers une limite, d'autant plus élevée que la puissance fournie est plus forte. Cela permet d'avoir une montée de température plus rapide au début, de vitesse réglable, et de passer aux points intermédiaires avec une vitesse elle-même réglable. Pour les deux hydrates du formiate de cuivre, la température limite atteinte a été de 130°C environ. La figure 60 donne, en même temps que la courbe de poids des échantillons, la courbe de température en fonction du temps. On voit qu'on peut mettre facilement en évidence les 2 étapes de la déshydratation du tétrahydrate.

On peut même envisager une préparation à l'étuve à 50°C du dihydrate, à condition d'opérer sur une couche assez mince de tétrahydrate et de ne pas laisser le produit trop longtemps dans l'étuve. Cette méthode vaudrait bien la concentration par évaporation en milieu acide des solutions de formiate à 50-55° que préconisent LOSSEN et VOSS (24). Si elle n'a pas été utilisée comme un moyen de préparer le dihydrate, c'est parce que ce sel a été obtenu autrement d'une manière particulièrement facile (chap.II, p.14), mais nous avons cependant remarqué la production de cristaux de dihydrate à l'étuve à 50°C, cristaux paraissant stables, même après 24 heures à l'étuve, en l'absence de tout milieu liquide.

Le formiate (1,0,4) utilisé n'a pas été écrasé au mortier si bien qu'on a eu des cristaux assez gros de sel (1,0,2) qui se sont déshydratés individuellement et brusquement, donnant de nombreux petits paliers, qui auraient été insensibles avec un sel initial en cristaux très petits.

Dans le deuxième cas, avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 3° par minute, on ne constate pas la déshydratation en deux stades, mais les 4 molécules d'eau semblent partir toutes ensemble (fig.61). La déshydratation du sel est terminée à 139°C et la distance verticale du palier initial au palier de déshydratation correspond bien à la teneur en eau du sel de départ (calc.: 31,93 %; tr.: 31,93 %).

Le chauffage brusque à 100°C de ces deux hydrates produit un départ rapide, mais régulier, de leur eau. Dans le cas du tétrahydrate, on ne constate pas de stade intermédiaire, ni la décomposition indivi-

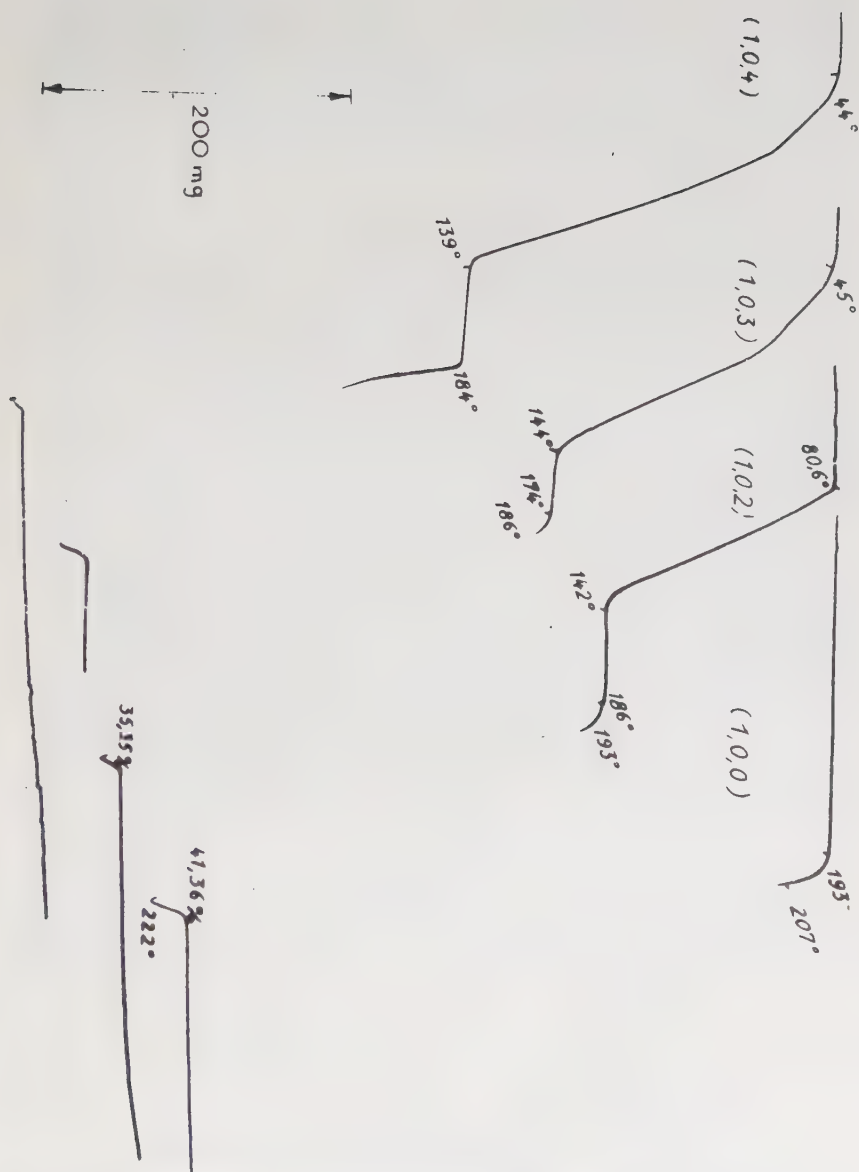


Figure 61.- Thermogravimétrie des formiates neutres de cuivre.
Essais effectués avec 0,7500 g de substance.

duelle des petits cristaux. Mais on a remarqué que le produit final obtenu à partir du trihydrate est aggloméré, ce qui laisse supposer une fusion, au moins partielle, dans l'eau de cristallisation. Le sel anhydre laisse un résidu insoluble dans l'eau, de couleur bleu foncé, qui est probablement le formiate basique (2,1,2), et qui résulte d'une hydrolyse partielle de la solution du sel dans son eau de cristallisation. On explique ainsi la difficulté rencontrée par A.W.DAVIDSON et V.HOLM (61) pour obtenir le formiate anhydre (1,0,0) à l'étuve, et la nécessité d'opérer par une autre voie (ch.II, p.12). On observe également une perte de poids un peu trop forte: une mole de sel (2,1,2) est moins lourde que 3 moles de sel (1,0,0) et contient la même quantité de cuivre.

Les courbes obtenues par chauffage brusque n'ont pas été reproduites.

II.- Formiate trihydraté.- Le formiate (1,0,3) perd également ses 3 molécules d'eau de cristallisation d'un seul coup (fig.61); du moins, n'aperçoit-on pas de palier indiquant le passage intermédiaire par le sel (1,0,2). La déshydratation commence à 45° et se termine à 144°C. Peut-être pourrait-on faire apparaître un palier en réalisant un chauffage beaucoup plus lent. La faible quantité de produit dont on disposait n'a pas permis de pousser plus loin ces recherches.

III.- Acétate et propionate monohydratés.- La déshydratation en température linéairement croissante se fait facilement pour ces 2 sels. Dans les conditions réalisées, l'eau part entre 113° et 164°C, pour l'acétate; entre 84° et 120°C, pour le propionate (fig.62). On n'a pas cherché à voir si les sels obtenus ainsi sont entièrement solubles dans l'eau ou s'il y a décomposition partielle.

On a remarqué cependant que le palier relatif à l'acétate anhydre ainsi obtenu est beaucoup plus court que celui relatif au propionate. La perte de poids s'élève à 9,77 % pour l'acétate; à 8,02 % pour le propionate, alors que les teneurs en eau calculées sont respectivement 9,02 % et 7,91 %. Les auteurs précédents [ROUX (99), ANGEL et HARCOURT (174)] s'accordent d'ailleurs à dire que la déshydratation de l'acétate donne "de l'eau légèrement acide".

La décomposition de l'acétate se fait peu après la fin de la déshydratation, comme l'ont signalé ANGEL et HARCOURT (174). Le palier n'est d'ailleurs pas rigoureusement horizontal. V.KOHLSCHÜTTER et M. LÜTHI (73) ont observé des pertes allant jusqu'à 12,78 % pour des températures de 125-130°C, c'est-à-dire beaucoup plus que le simple départ de l'eau.

Nos résultats relatifs au propionate sont en accord avec les observations au microscope à platine chauffante de KOHLSCHÜTTER et LÜTHI; il y a simple départ de l'eau.

A aucun moment au cours des déshydratations assez nombreuses que nous avons effectuées, nous n'avons eud l'accident sur la courbe force électromotrice-temps enregistrée simultanément. C'est dire que la température au voisinage du creuset a monté régulièrement, sans à-coups, malgré le caractère endothermique certain de la déshydratation. Celle-ci s'est faite progressivement, à mesure que le corps recevait de la chaleur de la part du four.

C.- Déshydratation des sels basiques hydratés.

Les sels basiques que nous avons étudiés sont:

- le formiate (2,1,2)
- les acétates (2,1,3), (1,1,5), (1,3,2)
- les propionates (2,1,3), (1,1,5), (2,5,8)

Leur comportement est assez différent d'un acide à l'autre, d'un type à un autre.

I.- Formiate (2,1,2).- Le formiate (2,1,2) n'a jamais conduit à aucun produit de déshydratation défini. Des échantillons de ce sel,

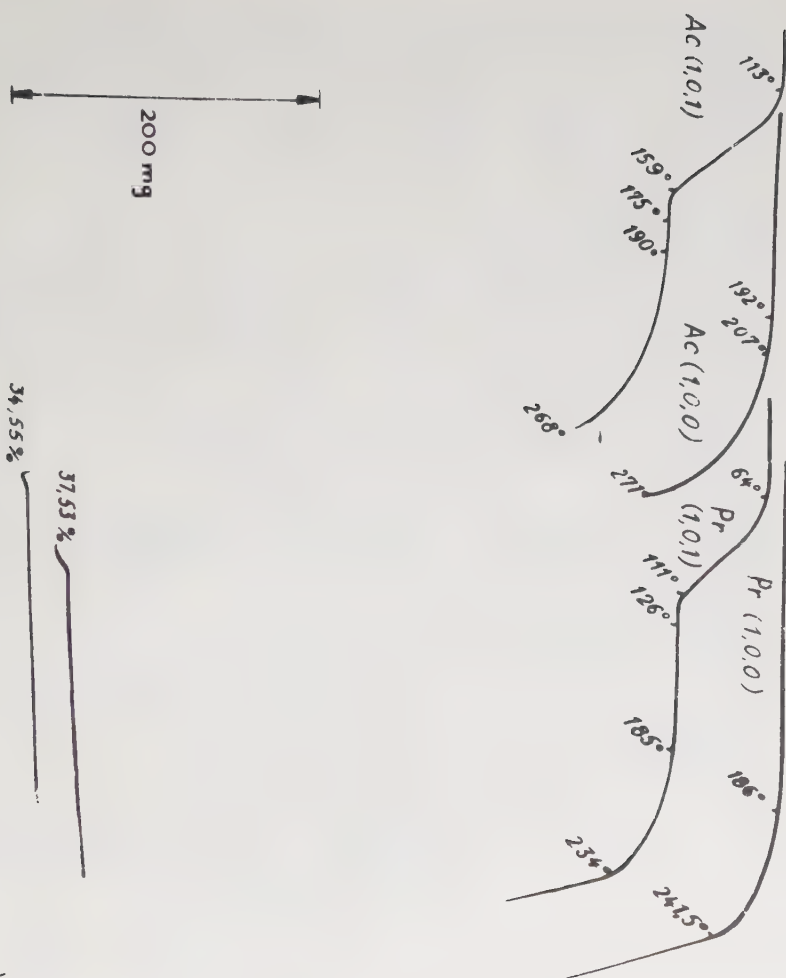


Figure 62.- Acétates et propionates neutres, hydratés et anhydres.
0,7500 g de substance

qu'ils aient été obtenus par hydrolyse en solution dans l'eau à 60° (chap.III), ou par action de l'alcool ou de l'acétone (chap.VI), ont fourni des courbes thermogravimétriques quasi superposables, dont un seul type est reproduit ici (fig.63).

Après une période d'échauffement jusqu'à 170° environ, pendant laquelle le sel garde un poids constant, celui-ci commence à se décomposer assez vite, puis d'une façon brutale un peu avant 200°C. Il se comporte donc en ce sens comme les sels basiques anhydres et comme le sel neutre anhydre qui lui correspondent (voir plus loin).

II.- Acétate (1,3,2).- Ce sel est très sensible à l'action de la chaleur. Maintenu longtemps à l'étuve à 100°C, il noircit complètement en se décomposant.

Deux essais ont été faits en température asymptotiquement croissante, sur deux échantillons, l'un de sel en fines écailles (préparé par action de l'hydroxyde de cuivre sur une solution neutre d'acétate), l'autre en cristaux plus gros, vert foncé (mode de préparation particulier, voir chap.III, p.43). Les deux sels, chauffés au maximum à 132°, ont été fortement décomposés et ont entièrement noirci. On a bien, semble-t-il, départ de 2 molécules d'eau, mais au-delà, on n'a pas un palier horizontal qui serait le signe de l'existence d'un composé défini. Le poids diminue au contraire constamment.

Un enregistrement avec montée linéaire de température (fig.64) montre le départ de 5 molécules d'eau, mais on peut affirmer qu'on n'obtient pas dans ce cas une espèce chimique déterminée. On a au contraire un mélange de sel neutre et d'oxyde noir.

Il n'est donc pas possible de préparer un acétate (1,3,0) par déshydratation de l'acétate (1,3,2), acétate qui correspondrait alors au formiate (1,3,0) et aux sels minéraux de même type. L'eau fait sans doute partie très intime de la constitution de ce corps, et ne peut être retirée sans une décomposition totale.

III.- Acétates (2,1,5) et (1,1,5).- Un certain nombre d'analogies entre ces deux sels nous ont fait étudier comparativement leur déshydratation par chauffage. Ce sont en particulier le nombre de molécules d'eau qu'ils contiennent (5 par molécule d'hydroxyde), leur couleur bleue et l'aspect filiforme des cristaux, ainsi que leur instabilité en présence d'eau (chap.X).

Des différences ont déjà été signalées par d'autres auteurs, lors du séchage à diverses températures. Elles sont résumées dans le tableau 51, avec les teneurs en eau calculées d'après les formules.

Tableau 51

Sel	(2,1,5)	(1,1,5)	Moles	Références
Eau calculée	16,35 % 19,62 %	24,39 % 29,27 %	5 6	
Perte à l'étuve		15 %	3,07	(191)
Perte à 60°C	9,5-10,3		2,9-3,1	(22)
Perte au B.-M. bouillant		24 %	4,91	(91)
		23,45 %	4,80	(22)
Décomposition en vase clos		28-29 %	5,7-5,9	(101)

On pouvait espérer, par un chauffage très progressif, enlever l'eau contenue dans ces deux corps par paliers successifs, et obtenir ainsi des hydrates intermédiaires. On pouvait espérer également enlever toute l'eau, c'est-à-dire les 5 molécules d'eau de cristallisation (?) et la molécule d'eau de constitution (?) de l'hydroxyde de cuivre.

Avec une montée en température de 3°C par minute, la déshydratation se fait d'une façon régulière, mais à vrai dire, on n'obtient pas de palier net en fin de déshydratation (fig.64).

Si l'on chauffe lentement, avec des tensions initiales faibles et constantes, appliquées au four, on peut réaliser des pentes initiales de 0,6 0,8 1,1 degré par minute, pour le sel (2,1,5). Dans ces con-

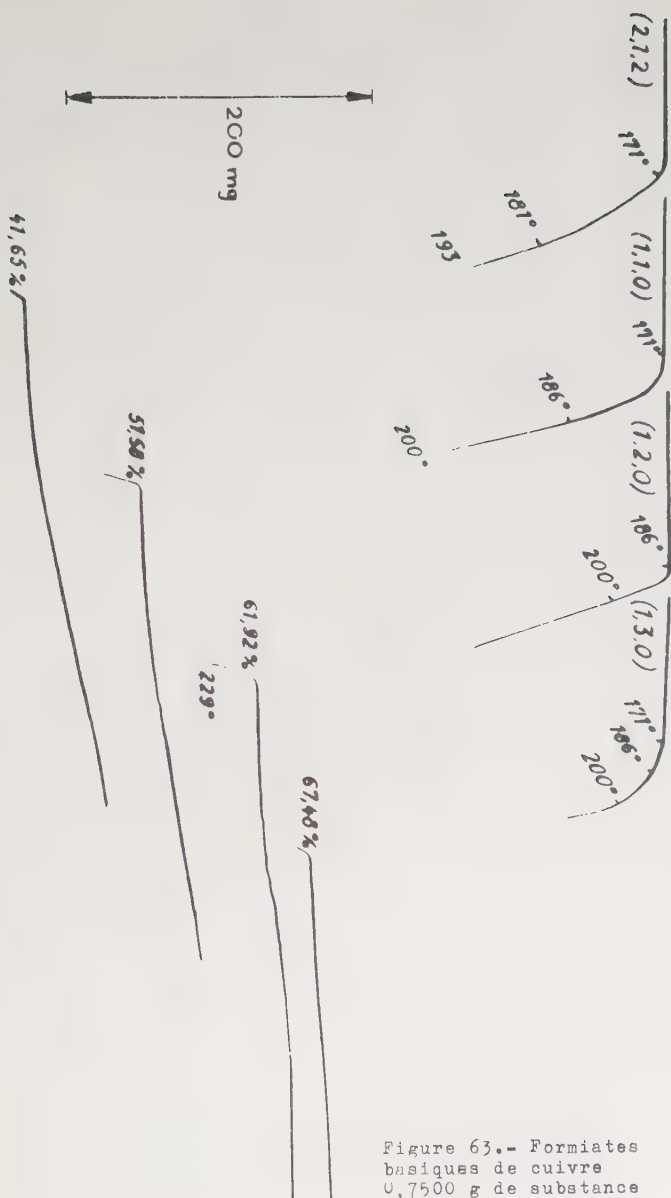


Figure 63.- Formiates
basiques de cuivre
0,7500 g de substance

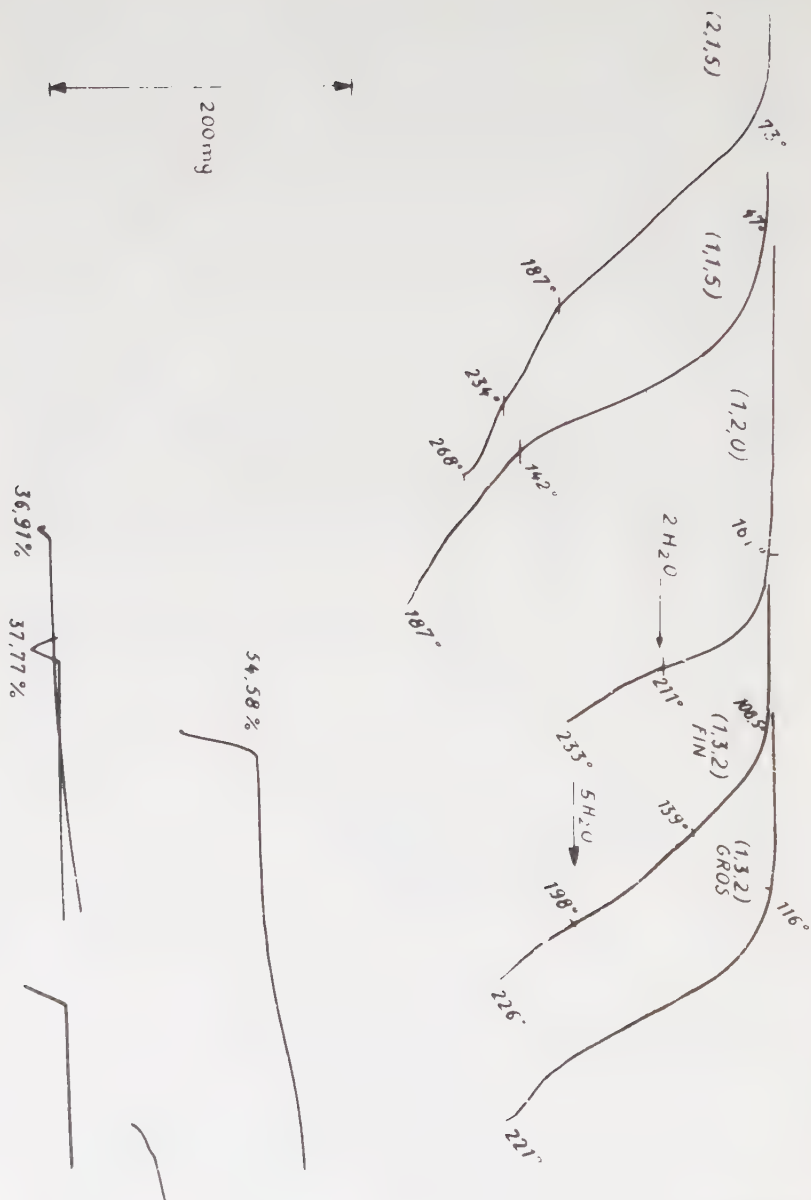


Figure 64.- Acétates bariques de cuivre.- 0,750 g de substance

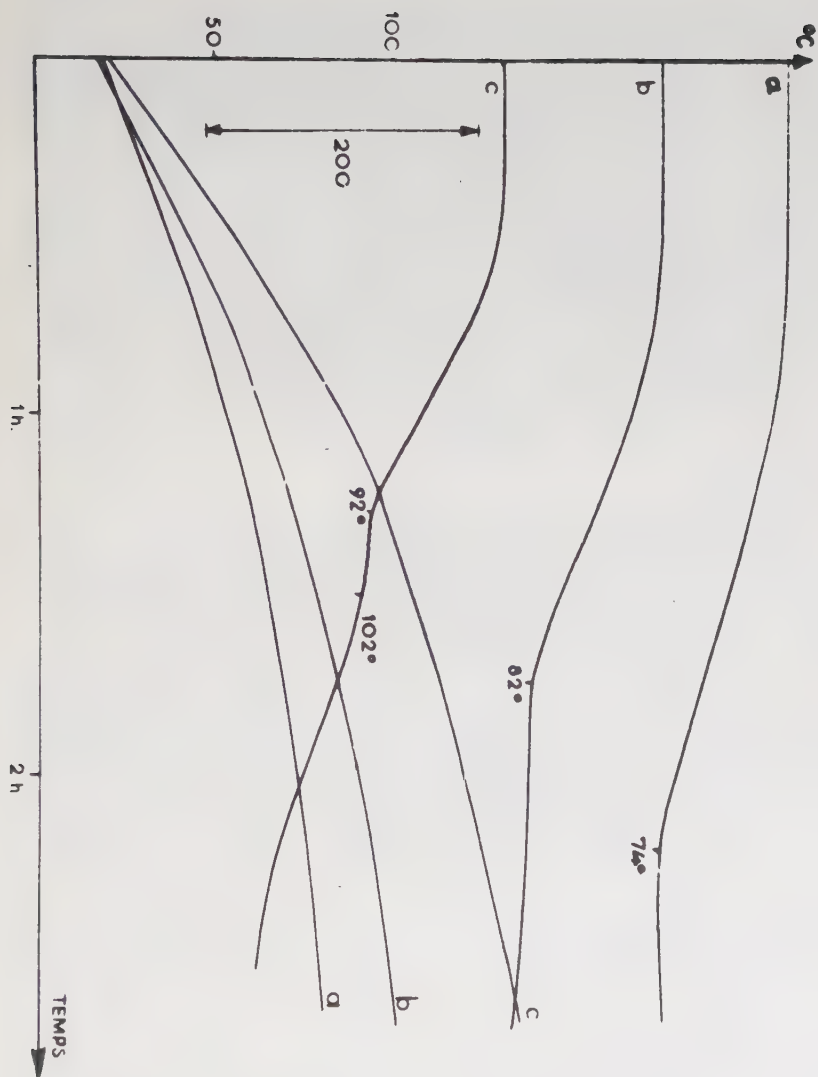


Figure 6b.- Acétate (2,1,5): chauffage "asymptotique".
1,0000 g de substance

ditions, ce sel donne une déshydratation en deux stades (fig. 65). Le premier stade correspond à une perte de poids de 10,25 %. Or, la perte pour 3 molécules d'eau est de 9,81 %. Cette perte de "la moitié de l'eau" contenue dans le sel a déjà été observée par BERZELIUS (22), qui écrivait la formule de ce composé en faisant ressortir l'oxyde de cuivre, et par conséquent six molécules d'eau. Dans la troisième courbe thermogravimétrique (fig. 65), le palier est court et ondulé. Nous pensons que le produit intermédiaire a pu se déshydrater partiellement, probablement au voisinage des parois du creuset, plus chaudes, et l'eau a pu se fixer à nouveau vers l'intérieur, où la température est moins élevée, donnant ainsi de petites oscillations de poids. Le palier très net obtenu dans ces expériences nous indique avec certitude l'existence d'un sel (2,1,2), qui est stable à 60° et un peu au-delà.

Si le chauffage continue, ce sel se déshydrate à son tour, et perd encore trois molécules d'eau. La perte totale réalisée dans l'expérience citée est de 18,3 % (au lieu de 19,62 % : valeur calculée), mais on voit nettement que le palier n'est pas encore atteint au bout de 3 heures (fig. 65 c). Du sel (2,1,5), maintenu une nuit à l'étuve à 100°, perd effectivement 19 à 20 % d'eau.

On peut donc affirmer là encore l'existence d'un nouveau sel, vert jaunâtre, mais pour nous conformer à la nomenclature proposée, nous devons ici lui attribuer le symbole



avec z NEGATIF.

Ce n'est pas une contradiction que d'écrire simultanément l'hydroxyde de cuivre et un indice z négatif, et il ne saurait être question pour nous de revenir à une nomenclature faisant apparaître oxyde basique et eau, sous le seul prétexte de l'existence de cet acétate particulier. Aucun des autres sels basiques hydratés [sauf le propionate (2,1,3)], aucun sel basique anhydre (à notre sens, c'est-à-dire avec $z=0$, dans notre nomenclature), ne conduit vers déshydratation à une valeur négative de z .

Celle-ci correspond ici à un sel préparé en l'absence d'eau puisqu'il s'agit d'une déshydratation à l'étuve, et à un sel particulièrement instable en présence d'eau, qu'il fixe violemment avec un fort dégagement de chaleur, en redevenant bleu. Ce même sel (2,1,1), placé dans une atmosphère à 90° hygrométriques (exsiccateur contenant un mélange d'eau et d'acide sulfurique de composition convenable), fixe de la vapeur d'eau et redonne le sel (2,1,2), qui peut à son tour fixer de l'eau liquide pour aboutir finalement au sel (2,1,5) initial.

Il y a donc réversibilité complète dans cette réaction de déshydratation.

Quant à l'acétate (1,1,5), même chauffé très lentement (fig. 66), il ne présente pas de palier intermédiaire, pas d'hydrate inférieur. Il perd cinq molécules d'eau, pour aboutir au sel (1,1,0), assez peu stable dès 130°. Le produit déshydraté est vert jaunâtre, assez foncé. Il fixe de l'eau avec un gros dégagement de chaleur, pour redonner le sel (1,1,5), mais il est peu stable à la chaleur et se décompose bientôt en noircissant.

IV. - Propionate (1,1,5). - Le propionate (1,1,5) se comporte exactement comme l'acétate (1,1,5) (fig. 66). Même chauffé en température asymptotiquement croissante, il ne présente pas de palier intermédiaire, pas d'hydrate inférieur. Il conduit à un sel anhydre de formule (1,1,0), vert jaunâtre, alors que le sel (1,1,0) préparé en présence d'eau est bleu. Ce sel est peu stable à la chaleur et se décompose bientôt en noircissant. Il présente encore une grande différence par rapport au sel (1,1,0) bleu. Ce dernier ne s'hydrate que lentement, en se décomposant et en conduisant au sel basique insoluble (2,5,8) que l'eau décompose ensuite avec formation d'oxyde noir. Au contraire, le sel (1,1,0) vert jaunâtre s'hydrate instantanément en sel bleu (1,1,5), si la quan-

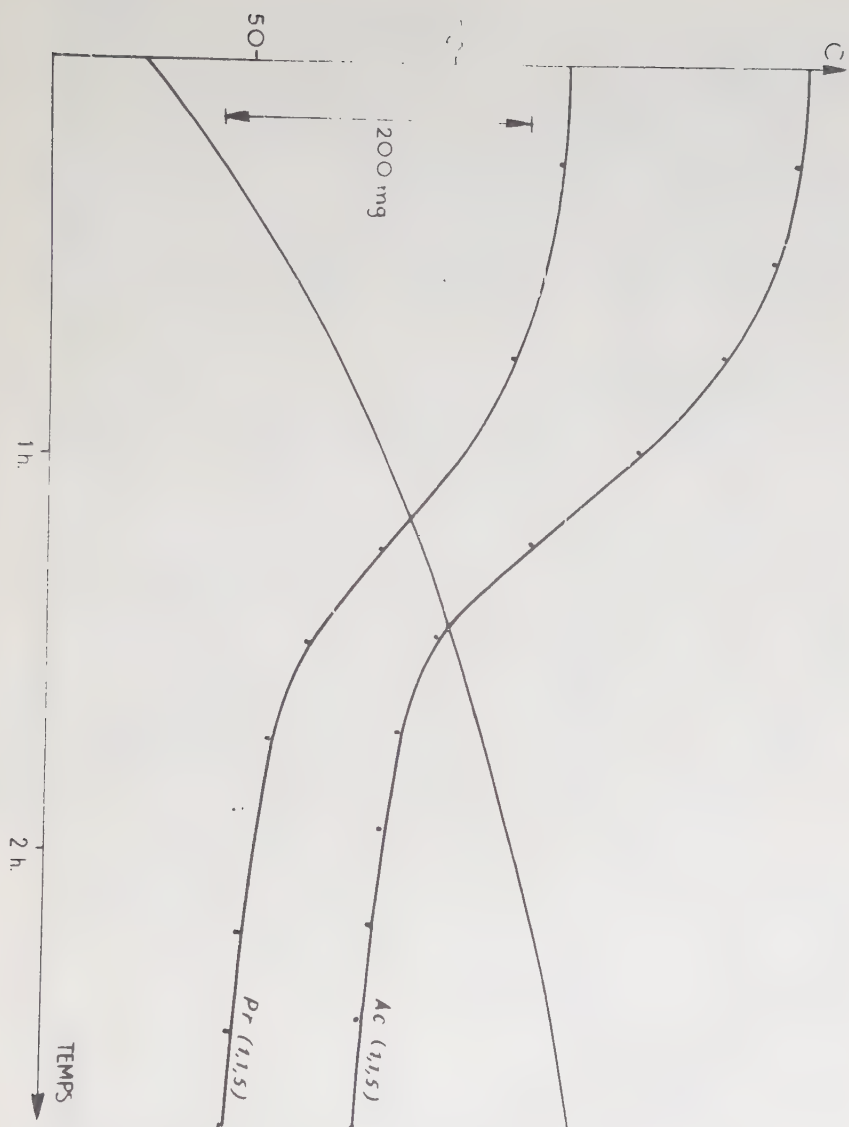


Figure 66.- Acétate (1,1,5) et propionate (1,1,5).
 Montée "asymptotique" de la température.
 1,0000 g de substance.

tité d'eau ajoutée est faible, puis se décompose en sel soluble et sel insoluble (2,5,8), qui est détruit à son tour par un excès d'eau.

V.- Propionate (2,1,3).- Ce sel perd de l'eau par chauffage et conduit à un sel vert jaunâtre vif, de formule (2,1,1).

Divers essais ont été faits en température asymptotiquement croissante, avec des vitesses initiales de chauffe variables, et avec des températures finales également variables. Certains essais ont duré plus de 12 heures. Les températures finales, atteintes dès la fin de la sixième heure, ont diminué progressivement de 130° jusque vers 60° environ. La teneur en eau du sel (2,1,3), correspondant à 3 molécules d'eau, est de 9,46 %. Or, on a toujours eu une perte nettement supérieure à cette valeur, atteignant jusqu'à 12,6 %, alors que 4 molécules d'eau correspondent à 12,62 %. On peut dire en un certain sens que le propionate (2,1,3) s'est comporté comme l'acétate (2,1,5) en donnant

(2,1,1)

avec un indice z NÉGATIF.

Mais en aucun cas, on n'a eu de déshydratation en 2 stades distincts, comme on s'y attendait d'après ce que donnait l'acétate (2,1,5). Le sel final obtenu garde la même apparence cristalline que le produit de départ et il peut fixer de l'eau à nouveau, en prenant une teinte plus verte, plus franche. On n'a pas reproduit de courbe de déshydratation du sel (2,1,3), ces courbes ne présentant rien de remarquable.

VI.- Propionate (2,5,8).- Ce sel perd progressivement de l'eau par chauffage, puis se décompose assez brutalement. Le départ de l'eau commence dès 60°C (fig.67). Vers 170°, on a un point singulier dans la courbe thermogravimétrique en montée linéaire de température, mais sans avoir jamais de palier correspondant à un hydrate inférieur stable. Ce point singulier correspond à une perte d'eau de 22,5 % environ. Or, dans la formule (2,5,8), à côté des 8 molécules d'eau (de cristallisation?), figurant explicitement dans le symbole représentatif, on peut mettre en évidence 5 autres molécules d'eau dans l'hydroxyde (hydrate d'oxyde?) de cuivre. Ces 13 molécules d'eau, au total, représentent, pour une masse molaire $M = 1051,245$ une proportion de 22,27 %. Il semble donc y avoir, comme pour l'acétate (1,3,2), déshydratation complète, mais avec décomposition en un sel neutre et oxyde de cuivre. On a constaté en effet le noircissement complet du produit en expérience.

D.- Déshydratation des sels basiques anhydres.

Il peut sembler paradoxal de tenter de déshydrater des sels dits anhydres. En fait, ces sels ne sont anhydres qu'en fonction de notre mode de représentation par une formule symbolique reposant sur une nomenclature déterminée. On peut cependant envisager le départ d'eau de tels sels, dans lesquels il resterait éventuellement ensuite de l'oxyde de CuO, au lieu d'hydroxyde $Cu(OH)_2$.

I.- Formiates (1,2,0) et (1,3,0).- Ces deux sels ne se déshydratent pas en sels avec indice z négatif, mais se décomposent complètement.

II.- Acétate (1,2,0).- Ce sel ne se déshydrate pas non plus comme l'a indiqué à tort ROUX (99). Cet auteur pensait en effet obtenir le sel (1,2,2) à 160°, par perte de 2 molécules d'eau (9,56 %). Sur la courbe thermogravimétrique (fig.64), on a bien une perte de poids, mais celle-ci commence à 161°, dans les conditions expérimentales réalisées et elle va bien au-delà de 9,56 %, car aux températures appliquées, le sel est déjà fortement décomposé. Le produit présente d'ailleurs une teinte noirâtre qui indique la mise en liberté d'oxyde CuO.

On doit donc rayer de la liste des espèces chimiques le sel (1,2,2) de ROUX (99), ainsi qu'on l'avait laissé prévoir au chapitre III.

III.- Propionate (1,1,0).- Le propionate présente le même phénomène:

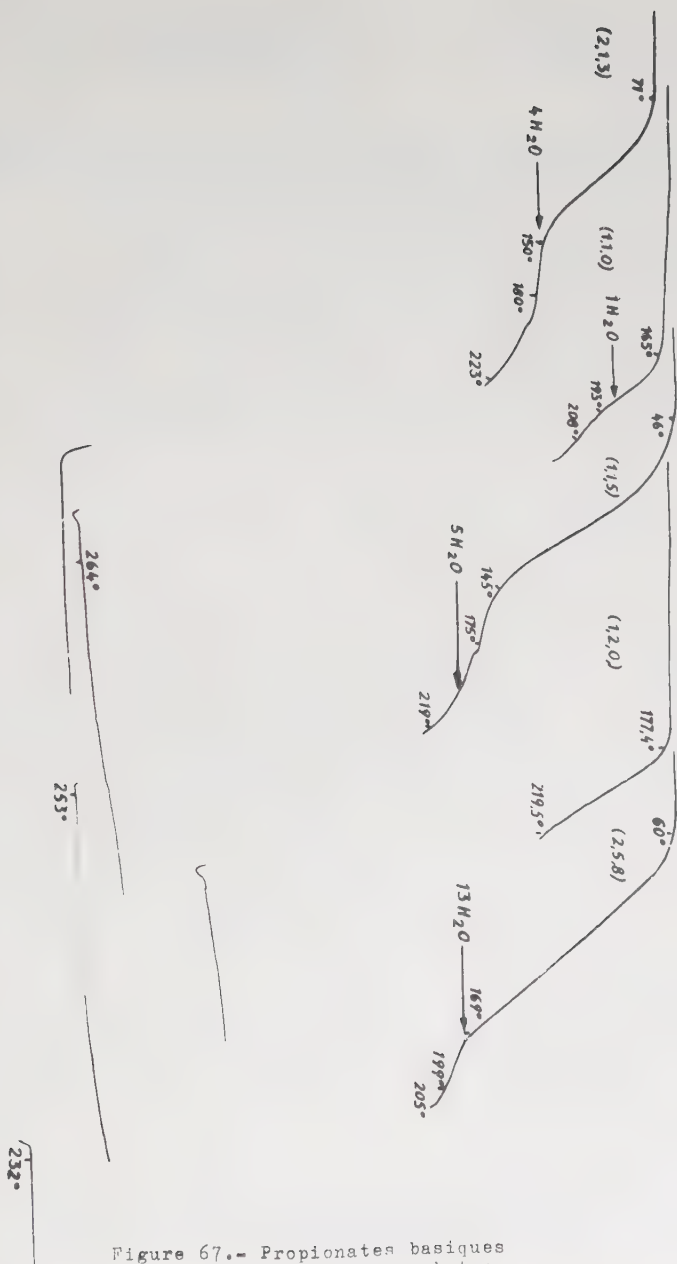


Figure 67.- Propionates basiques
0,7500 g de substance

chauffé à raison de 3°C par minute, il commence à perdre du poids à 165°C, mais il ne donne pas de palier correspondant à un éventuel sel (1,1,1) (fig.67).

On doit donc également rayer le sel (1,1,1) indiqué à tort par PICKERING (54).

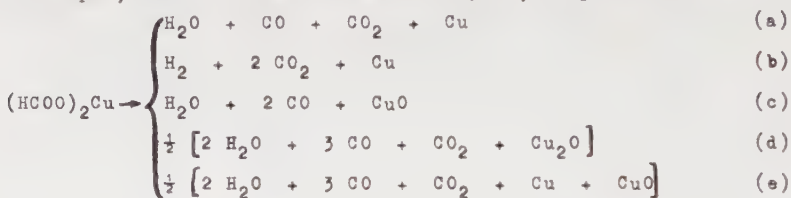
IV.- Propionate (1,2,0). - Le propionate (1,2,0) se comporte exactement comme l'acétate (1,2,0). Il ne se déshydrate que moyennant une décomposition progressive, avec mise en liberté d'oxyde noir CuO. La courbe obtenue (fig.67) est pratiquement superposable à celle obtenue avec l'acétate, malgré la nature différente du sel de départ.

Il n'y a donc pas de sel stable du type (1,2) ni du type (1,3), à indice z négatif.

M.- Décomposition proprement dite.

On étudiera ensemble les divers sels neutres (hydratés ou non) et basiques d'un même acide.

I.- Formiates de cuivre. - On peut, pour le formiate neutre et les divers sels basiques, envisager des processus de décomposition différents. Par exemple, avec le formiate neutre anhydre, on peut avoir



La formule (e) est peu vraisemblable. Il y a peu de raisons pour que le cuivre présente simultanément deux degrés d'oxydation aussi différents.

Les résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs nous sont de peu d'utilité dans cette discussion. HOFFMANN et SCHUMPELT (192), en particulier, ont opéré sous courant de gaz carbonique humide, ce qui modifie totalement les conditions opératoires.

Mlle Colette BECUE (62) trouve comme gaz dégagés du gaz carbonique et de l'hydrogène, ce qui correspondrait à la réaction (b), encore que le rapport CO₂/H₂ qu'elle trouve soit bien supérieur à la valeur prévue, soit 2. D'autre part, les produits gazeux sont restés, dans ses expériences, au contact des résidus solides et ont pu réagir sur eux.

L'appareil que nous avons utilisé ne s'y prêtant pas, nous n'avons pas effectué l'analyse des gaz dégagés; nous les avons laissés s'échapper dans le four où ils ont diffusé dans l'air, à la température de la réaction.

Dans le cas des formiates hydratés, il n'y a pas de problème spécial: l'eau est partie bien avant la température de décomposition, et c'est toujours le même formiate anhydre (1,0,0) qui est en cause.

Dans le cas des formiates basiques (2,1,2) et (1,1,0), il y a encore possibilité d'avoir du cuivre métallique seul, comme produit de décomposition final, mais pour les formiates (1,2,0) et (1,3,0), de formules globales



le résidu semble ne plus pouvoir être constitué par du cuivre pur, métallique, mais par le protoxyde ou par un mélange (Cu + CuO).

Voici un tableau qui donne dans les cas étudiés la température T₁ de début de décomposition, la température T₂ de décomposition brutale, et le résidu en pourcents du sel initial.

Tableau 52

Sels	T ₁	T ₂	Résidu %	Cu%	Remarques (fig.61 et 63)
(1,0,0)	191°	207°	41,36	41,37	
(1,0,2)	186	200	35,35	35,51	
(1,0,3)	174	186	---	30,60	
(1,0,4)	184	193	29,53	28,16	
(2,1,2)	166	193	41,65	43,25	Produit par hydrolyse à 60°
(2,1,2)	153	210	41,34	43,25	Action de l'alcool } sur le sel
(2,1,2)	156	208	44,10	43,25	Action de l'acétone } hydraté
(1,1,0)	171	200	51,58	50,60	
(1,2,0)	193	200	61,92	54,67	59,25% p. (2Cu+CuO) ou (Cu ₂ O+Cu)
(1,3,0)	173	200	67,48	56,95	64,12% p. 2Cu ₂ O ou 2(Cu+CuO)

On trouve comme prévu à peu près la même température de décomposition des formiates anhydres issus des divers hydrates. Les températures de décomposition des divers sels basiques sont de même très voisines (voir à ce sujet le paragraphe H).

L'allure de la courbe thermogravimétrique des sels (2,1,2) présente un aspect un peu particulier, dû sans doute à la présence de l'eau dans la structure cristalline de ce corps, eau qui ne part pas sans une décomposition totale du sel.

Celle du sel (1,2,0) est, parmi toutes, celle qui présente la décomposition la plus brusque, avec une cassure très nette. Les autres indiquent une allure plus progressive. Il y a très vraisemblablement d'ailleurs une certaine influence de la grosseur des cristaux du sel.

Les courbes (f.é.m.-temps) présentent des singularités assez faibles (fig.68) au voisinage de la température de décomposition brutale. Ces singularités correspondent à des réactions exothermiques, mais sans doute sans inflammation des gaz dégagés, aux températures assez basses réalisées.

Les courbes thermogravimétriques présentent des crochets très nets. L'amortissement des mouvements des organes mobiles dans la thermobalance de Chevenard est tel que l'on peut éliminer à coup sûr, comme cause de ces crochets, un éventuel déséquilibre produit par une décomposition trop rapide. Il faut y voir au contraire la preuve de l'existence d'un produit volatil très fugitif, qui, lorsqu'il est à l'état gazeux, n'est plus supporté par le creuset (point bas du crochet) et qui se décompose ensuite rapidement en donnant sur les parois du creuset un dépôt (miroir de cuivre?) augmentant à nouveau la masse de l'équipage mobile. Mlle BECUE (62) parle de tels dépôts de cuivre avec les formiates.

Au-delà du crochet se produit, à une certaine température, de l'ordre de 300°C, la réoxydation progressive du cuivre. Le creuset est toujours recouvert, en fin d'expérience, d'un enduit assez adhérent d'oxyde noir. On n'a jamais arrêté la réaction assez tôt pour voir avec sa couleur rouge probable le dépôt précédent.

Dans ces expériences, on n'a pratiquement pas constaté de projections lors de la décomposition des produits.

(Sur les courbes réelles, enregistrées sur papier photographique, et en utilisant un révélateur ordinaire, la décomposition rapide n'est pas visible, par suite d'une lustration trop faible du papier. Avec un révélateur à fort contraste, à l'hydroquinone seule, ces courbes deviennent entièrement visibles, mais le papier présente alors un voile important. Ce dernier mode opératoire a été très peu employé. Il ne présente guère d'avantages. Dans les figures relatives à ce chapitre, on a reproduit cet aspect des courbes enregistrées, où la décomposition brusque ne correspond pratiquement à rien de visible.)

En résumé, si la température de début de décomposition semble varier quelque peu avec le sel étudié, surtout pour le sel (2,1,2) qui se décompose différemment, la température de décomposition brusque est à quelques degrés près la même, quel que soit le sel étudié. Elle correspond à peu près certainement à la destruction, à l'intérieur des cristaux, de la même entité structurale.

II.- Acétates.— Même dans le cas de l'acétate le plus basique, le sel (1,3,2), de formule globale



il y a toujours une quantité suffisante (et même surabondante) de réducteurs (C et H) pour permettre d'envisager que le résidu final de la décomposition puisse être le cuivre à l'état métallique.

On sait par ailleurs que la pyrolyse des acétates de cuivre, neutres et basiques, donne de l'acide acétique. Les formules dualistiques des anciens auteurs (BERZELIUS, etc...), par exemple pour l'acétate monohydraté



montrent bien que ces sels "contiennent les éléments de l'acide acétique". Il faut remarquer toutefois que cet acide ne se manifeste qu'après la déshydratation des divers corps étudiés, dans des conditions où l'on ne retrouve plus la totalité des "éléments de l'acide acétique", mais seulement anhydride acétique et oxyde basique. L'obtention d'acide acétique ne peut donc provenir d'une réaction unique, qui serait une sorte de dissociation en des composés préexistants.

Tous les anciens travaux font état de gaz dégagés, et ANGEL et HARCOURT (174) les ont recueillis et analysés. Ils trouvent en particulier du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone.

Voici un tableau des résultats obtenus.

Tableau 53

Sels	T ₁	T ₂	Résidu %	Cu%	Remarques (174 et 54)
(1,0,0)	192°	271°	37,53	34,98	
(1,0,1)	190	268	34,55	31,78	
(2,1,5)	187	268	36,91	34,60	voir fig.64 pour T ₁ =187°
(1,1,5)	142	208	37,77	34,41	voir fig.64 pour T ₁ =142°
(1,2,0)	161	233	54,58	50,59	Pas de sel (1,2,2)
(1,3,2)	108	226	(37,86)	49,80	Crist. fins (projections fortes)
(1,3,2)	116	221	(44,44)	49,80	Crist. gros (projections)

On constate ici une influence beaucoup plus grande de la composition du sel, qui semble d'autant moins stable que l'incroyable est plus grand. Les courbes (f.é.m.-temps) présentent des singularités plus variées, correspondant encore à des réactions exothermiques, mais sans inflammation, sauf peut-être pour les sels (1,2,0) et (1,3,2).

Les courbes thermogravimétriques présentent des crochets très nets. Il s'agit certainement de la formation des "fleurs de cuivre", c'est-à-dire de l'acétate cuivreux blanc, dont parle LASSONNE (174) et d'autres auteurs. On a constaté également un dépôt d'oxyde de cuivre noir sur les parois du creuset, après réoxydation du cuivre métallique, par oxydation que l'on suit sur la courbe thermogravimétrique, car elle correspond à une augmentation de poids au-delà de 300°.

Les projections ont été très importantes lors de la décomposition des sels (1,3,2) et on ne peut rien tirer de la masse de résidu obtenue par la courbe thermogravimétrique.

L'odeur d'acide acétique a souvent été perçue dans la pièce où se faisait la réaction, par dispersion des vapeurs à l'extérieur du four.

III.- Propionates.— Ici encore, même dans le cas du propionate le plus basique, le sel (2,5,8), de formule globale



il y a toujours une quantité suffisante (et même surabondante) de réducteurs (C et H) pour permettre d'envisager que le résidu final puisse être constitué par du cuivre à l'état métallique.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 54.

Il n'y a pas une influence très grande de la basicité du sel sur la température de décomposition brutale.

Les courbes (f.é.m.-temps) présentent de grosses singularités dont

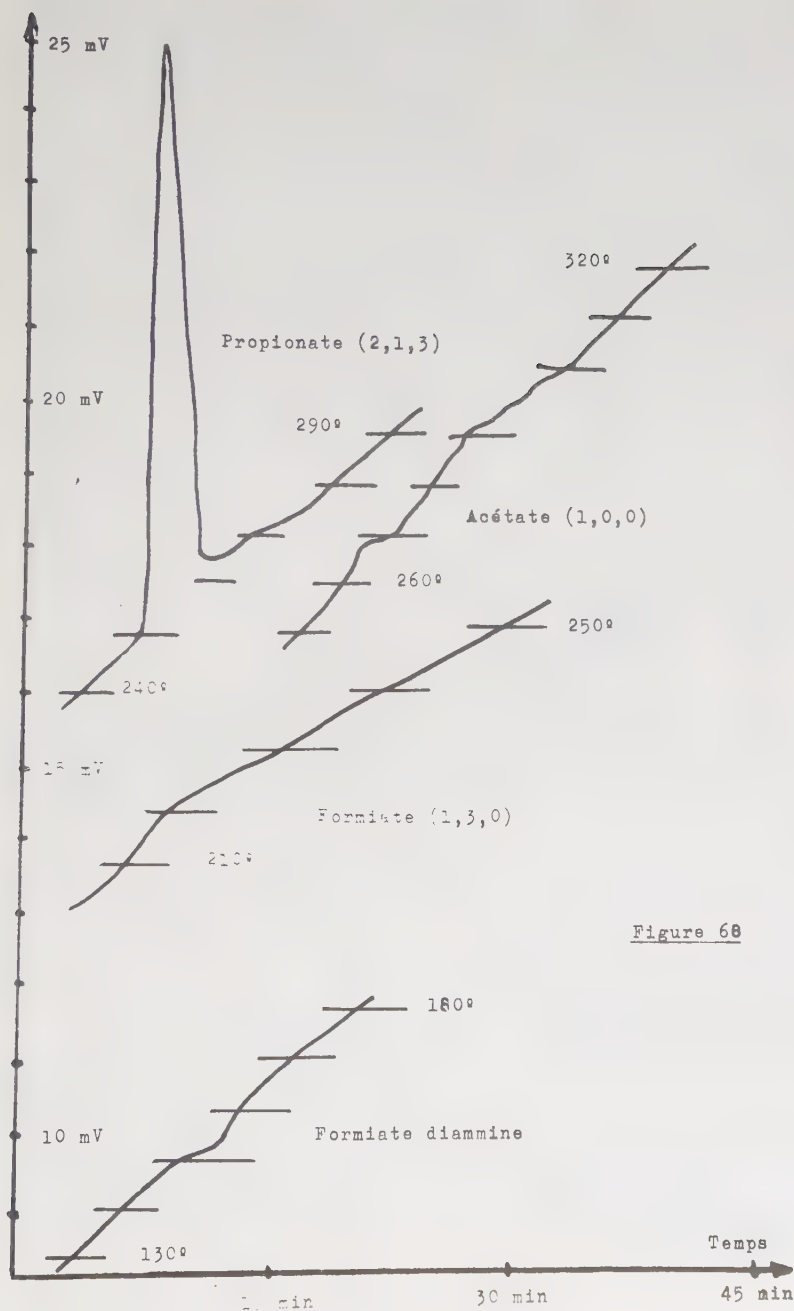


Figure 68

Tableau 54

sels	T ₁	T ₂	résidu %	Cu%	Remarques (fig.62 et 67)
(1,0,0)	180°	242°	33,33	30,30	Projections et inflammation
(1,0,1)	185	234	31,25	27,90	dans tous les cas. Résidu de C
(2,1,3)	180	223	39,66	33,38	Sel (2,1,1) nettement marqué
(1,1,0)	165	218	38,19	41,36	Pas de sel (1,1,1)
(1,1,5)	175	219	36,81	31,98	Sel (1,1,0) peu stable
(1,2,0)	177	220	51,38	47,09	Pas de sel (1,2,2)
(2,5,8)	170	205	33,33	42,31	Remarquer le point anguleux

on rapporte ici un exemple typique (fig.66). Cette courbe correspond au sel (2,1,3) de la figure 67. Le brusque crochet est le signe d'une inflammation des produits gazeux à l'intérieur du four. Ce phénomène a été observé sur tous les propionates basiques. Peut-être y a-t-il une influence catalytique du résidu sur l'inflammation des gaz, plus riches en matières hydrocarbonées que dans les cas précédents.

On n'a pas toujours observé le crochet inférieur sur les courbes thermogravimétriques. Là où il y en a un, il est dû sans doute à la formation d'un propionate cuivreux volatil. Mais l'absence fréquente de crochet provient probablement d'une oxydation au cours de la combustion, oxydation qui empêche la vaporisation d'un sel cuivreux.

Les projections ont été beaucoup plus importantes qu'avec les autres sels (surtout à cause des inflammations), et on ne peut pas compter sur l'ordonnée du palier inférieur pour déterminer la nature du résidu solide. Cette nature n'a d'ailleurs pas non plus été déterminée par une analyse chimique, mais il est probable que le résidu est constitué surtout par du cuivre métallique, accompagné de charbon en proportions encore plus grandes que pour les acétates.

L'odeur d'acide propionique a été souvent perçue dans la pièce où se faisaient les expériences, ainsi qu'une odeur moins piquante, pouvant être attribuée à la formation de pentanone, mais on n'a pas cherché à caractériser un tel corps.

F.- Décomposition des amines.

L'étude thermogravimétrique de ces corps a eu pour but de voir si l'on pourrait éventuellement préparer les sels anhydres correspondants de cuivre plus facilement à partir des amines qu'à partir des hydrates, et éventuellement si l'on pourrait obtenir une forme cristalline des sels anhydres qui soit différente de celle obtenue à partir des hydrates.

Les amines étudiées sont, bien entendu, les amines stables à la température ordinaire, c'est-à-dire les amines inférieures, et non les amines supérieures, qui ont une tension de dissociation considérable dès la température ambiante et qui sont, de ce fait, impossibles à conserver à l'air libre dans les conditions habituelles du laboratoire.

La décomposition thermique de ces corps présente des caractères particuliers sur chacun des acides mis en jeu.

I.- Formiate de cupridiammine. - Des essais qualitatifs ont été faits à l'étuve à 100°, pour essayer d'obtenir le formiate (1,0,0), par dissociation du complexe. On constate que la diammine fond et se décompose en laissant un résidu noir, incomplètement soluble dans l'eau.

Une courbe thermogravimétrique obtenue avec une température régulièrement croissante (3°C par minute) donne un poids constant jusque vers 115°. La courbe s'infléchit alors doucement, puis, vers 140°, la décomposition se fait brusquement (fig.69). Cette décomposition est la seule au cours de laquelle on ait pu observer une réaction endothermique sur le thermocouple à la p.p.m. du couple thermoélectrique voisin du creuset dans le four (fig.68).

Le même phénomène se produit quel que soit le mode de préparation de la diammine.

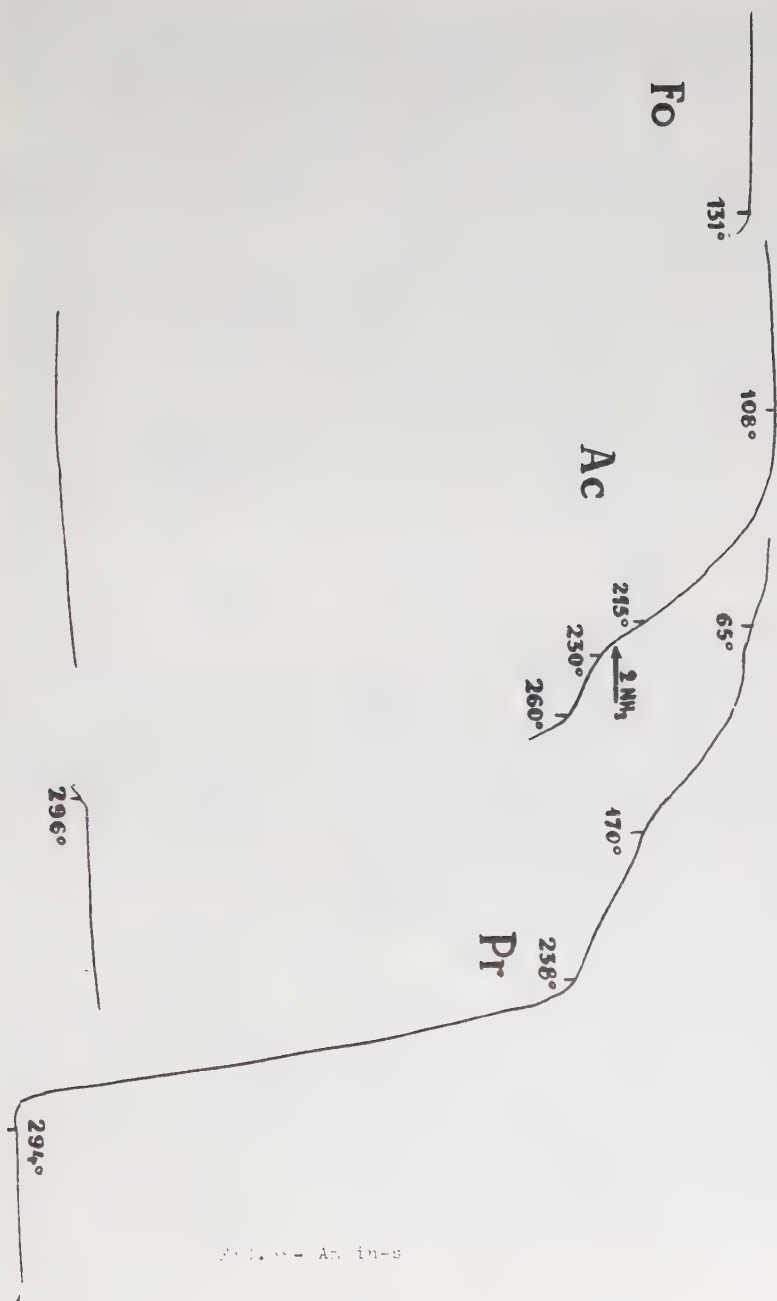


Fig. 10 - An in-s

Dans un autre essai, en température asymptotiquement croissante (courbe non reproduite), on a observé avec plus de netteté encore les mêmes phénomènes. De 110° à 130° , on a une légère diminution de poids: perte de NH_3 ? Puis une perte brutale à 130° , température nettement inférieure à celle observée précédemment. D'ailleurs la température de décomposition dépend de la vitesse de chauffe et de la durée.

Dans les deux cas, la perte observée est de l'ordre de 66,5 % du poids du produit initial. Or, le cuivre entre pour 33,86 % dans le formiate de cupridiammine. La décomposition semble donc donner tout le cuivre du complexe à l'état métallique. Il n'y a pas de crochet dû à la volatilisation d'un dérivé du cuivre, car la température à laquelle la réaction se fait est trop basse.

C'est sans doute le même phénomène qui se produit au cours de la préparation de ce complexe, lorsque la vitesse de passage du gaz ammoniac est trop grande et que la quantité de chaleur dégagée est trop importante pour pouvoir être évacuée assez rapidement.

Ce comportement précise d'ailleurs la nature des produits obtenus lors des boursoufflements observés, nature que l'aspect et la couleur, ainsi que la présence de corps non entièrement décomposés, n'avaient pas permis de déterminer avec précision.

La température de décomposition brutale observée est bien inférieure à celle du formiate neutre et des divers formiates basiques. Nous insistons sur le fait que ce mode de décomposition est unique. Il faut probablement faire intervenir ici une réaction des groupements formiques (HCOO) sur les molécules d'ammoniac, dans le réseau même du complexe.

II.- Acétate de cupridiammine. - LEY (116) indique les tensions de dissociation suivantes pour la diammine:

112°	130°	145°
env. 12 mm	env. 48 mm	env. 90 mm

D'après EPHRAÏM (115), le dégagement d'ammoniac ne commencerait que vers la température de 175°C .

Sur la courbe de la figure 69, on voit que la perte de masse commence vers 130° et s'accroît régulièrement. Vers 235°C , la perte est de 18,5 % environ, avec un point d'inflexion à tangente oblique. Or la teneur en ammoniac est de 15,79 % seulement. Le point correspondant à la perte de 2 NH_3 devrait être nettement plus haut. On n'a pas de palier horizontal, et on ne peut espérer préparer dans ces conditions de chauffage l'acétate anhydre (1,0,0). Peut-être arriverait-on à un résultat acceptable avec une montée asymptotique de température jusqu'à une valeur de l'ordre de 130° . Encore des expériences effectuées dans ce sens semblent-elles montrer que le produit obtenu n'est pas entièrement soluble dans l'eau. Il semble y avoir départ d'un peu d'acide acétique, comme on l'a déjà vu pour le monohydrate.

La courbe de f.é.m. du couple thermoelectrique en fonction du temps ne présente aucun accident lors du départ de l'ammoniac.

Vers 270°C , l'acétate résiduel se décompose à son tour, au cours d'une réaction exothermique, comme on l'a vu auparavant.

III.- Propionate de diammine. - Deux échantillons différents, obtenus suivant les 2 procédés vus au chapitre V, ont conduit à des courbes pratiquement identiques. A 65° , la substance commence à perdre du poids (départ d'ammoniac?). Vers 160° , il y a un point anguleux, qui semble une amorce de palier, mais on n'obtient pas réellement un tel palier relatif à la formation éventuelle de sel neutre anhydre. Vers 240° , la décomposition du sel se fait brutalement et on perçoit l'odeur des produits de pyrolyse (fig. 69).

En résumé, les amines ne se décomposent pas du tout comme les hydrates. L'ammoniac semble être fixé plus solidement que l'eau au sel de cuivre, et ne partir que moyennant une décomposition plus ou moins poussée de l'ensemble du sel.

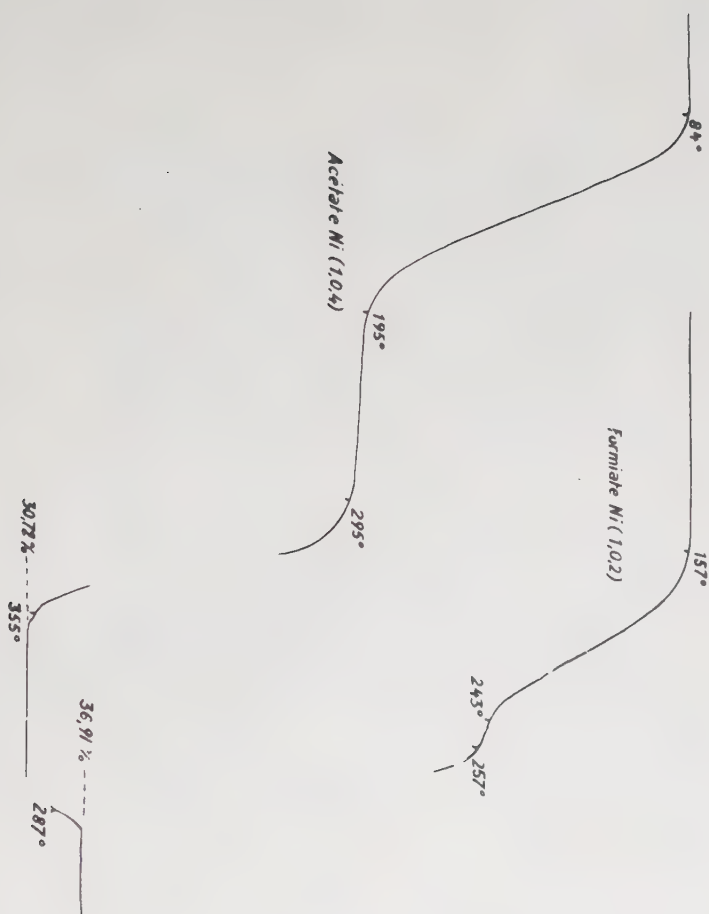


Figure 70.- Formiate et acétate de nickel.
0,7400 g de substance

G.- Formiate et acétate de nickel.

Les formiate et acétate de nickel se rencontrent généralement sous la forme de dihydrate et de tétrahydrate, respectivement, de masses molaires 184,755 et 246,835. Les teneurs en eau, nickel et oxyde de nickel sont

H ₂ O % = 19,50	Ni % = 31,75	NiO % = 40,42	pour le formiate
29,19	23,77	30,25	pour l'acétate

Le chauffage progressif donne lieu aux phénomènes suivants:

a)- la déshydratation des sels se produit entre 157° et 243° pour le formiate; entre 84° et 195° pour l'acétate. Avec les vitesses de chauffe utilisées (3°C par minute), les deux sels perdent toute leur eau d'un seul coup, sans hydrates intermédiaires (fig.70). Peut-être pourrait-on obtenir un hydrate inférieur pour l'acétate en chauffant encore plus lentement.

b)- la décomposition thermique a lieu entre 257° et 287° pour le formiate; entre 295° et 355° pour l'acétate. Cette décomposition a été faite pour essayer de préciser la manière dont se comportent ces corps et les sels de cuivre qui leur correspondent.

D'autres auteurs ont déjà étudié ces sels de nickel par pyrolyse, mais dans des conditions expérimentales différentes. Nous ne signalons ici que les études effectuées par décomposition thermique des sels eux-mêmes, et non de leurs solutions comme l'a fait RIBAU (83).

HOFMANN et SCHUMPELT (174) ont soumis le formiate de nickel à la pyrogénation à 210°C et ont obtenu de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et une proportion notable de méthane. Comme résidu solide, ils ont eu du nickel métallique. Ils ont utilisé du formiate desséché à 90°C et lui attribuent la formule globale $\text{NiC}_2\text{O}_4\text{H}_2$. La courbe de la figure 70 montre qu'ils ont eu en fait le dihydrate.

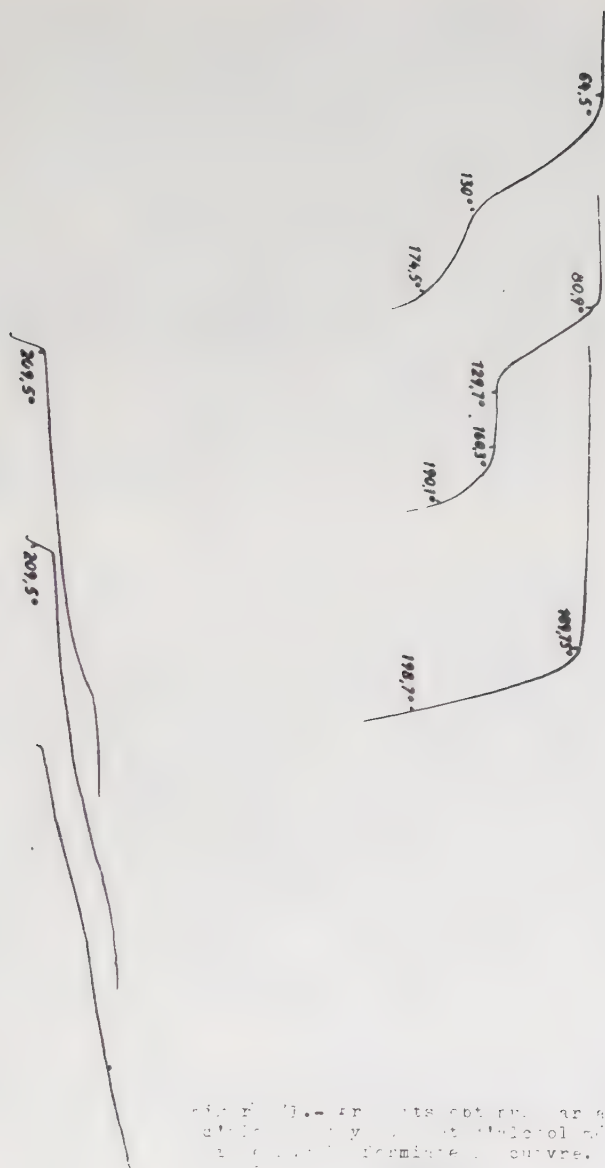
BROCHET (197) dit que la décomposition du formiate de nickel commence au-dessous de 200°. Au début de son mémoire, il donne la formule de décomposition du formiate anhydre $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$, mais quelques lignes plus loin, il pense que l'excès d'hydrogène qu'il obtient peut tenir en particulier "à l'action de l'eau contenue dans le sel (crystallisation ou constitution?)". Il a donc vraisemblablement utilisé comme nous le dihydrate. D'après notre courbe thermogravimétrique, cette décomposition supposée en-dessous de 200° ne serait que la déshydratation du dihydrate. La véritable décomposition, "tumultueuse à 270°" selon BROCHET, se fait entre 257° et 287° (fig.70).

CAUJOLLE (195) pyrolyse ces deux sels par paliers thermiques, à 100° les uns des autres. On remarquera que ces paliers sont très espacés, trop espacés même dans l'échelle des températures. La décomposition peut se faire sur un intervalle beaucoup plus restreint. Autrement dit, CAUJOLLE a eu "tout ou rien" suivant la température considérée.

Pour le formiate de nickel, CAUJOLLE note une décomposition partielle à 210°, avec formation de CO CO₂ H₂. Mais n'y a-t-il pas également réaction de la vapeur d'eau sur le sel ou ses produits de décomposition? CAUJOLLE est en effet parti du dihydrate. Il ne trouve que très peu de méthane, mais il ne faut pas oublier que HOFMANN et SCHUMPELT opéraient dans un courant de gaz carbonique humide et ont pu avoir une réduction des oxydes du carbone en méthane, catalysée par le nickel.

Pour l'acétate, CAUJOLLE est parti de sel anhydre dont la décomposition ne devient appréciable qu'aux environs de 300°, ce qui correspond bien à nos résultats personnels.

Dans les deux cas, CAUJOLLE a obtenu comme résidu du nickel métallique. Il ne faut pas s'en étonner, car son appareil est initialement vide et il est étanche. Or, il a en fin d'expérience de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, et il est bien normal que tout l'oxyde de nickel éventuellement produit se réduise au contact des réducteurs



gazeux, en nickel métal. Le méthane obtenu est probablement dû à une réduction partielle des oxydes du carbone sur le nickel réduit.

Dans nos expériences, on remarquera plusieurs choses.

Tout d'abord, dans le cas du formiate, le résidu ne semble être ni du nickel ni de l'oxyde. Le pourcentage du résidu (36,91 %) est intermédiaire entre les valeurs calculées pour Ni et NiO. A la température réalisée en fin de décomposition (environ 300°C), le nickel ne s'oxyde pas encore. Peut-être y a-t-il un peu de carbone.

L'acétate de nickel donne comme résidu de l'oxyde (30,72 %), contrairement au sel de cuivre qui donne le métal.

La courbe relative au formiate donne un crochet important, ce qui provient sans doute d'un composé volatil, comme pour les divers formiates de cuivre. Mais, pour les sels de ce dernier métal, on peut envisager la formation de composés cuivreux, volatils, dont certains sont connus comme tels. On ne parle guère dans les ouvrages de chimie de composés nickeleux où le nickel aurait la valence unité. Peut-être se trouve-t-on là en présence de nickel-carbonyle qui se décomposerait ensuite contre les parois du creuset, qui étaient en effet recouvertes d'un enduit noir.

La courbe relative à l'acétate ne donne pas de crochet, comme on en avait observé avec l'acétate de cuivre.

Ainsi, les sels de cuivre et de nickel semblent se décomposer de façons tout à fait différentes, et en tout cas à des températures nettement différentes pour les sels d'un même acide.

H. - Produits divers.

On a également soumis à l'analyse thermogravimétrique les divers produits plus ou moins bien définis que l'on a rencontrés au cours de diverses réactions ou préparations.

La pâte verdâtre que donne l'alcool éthylique agissant sur une solution de formiate de cuivre a été broyée après séchage et soumise à une montée linéaire de température. Il en a été de même pour le produit bleu en résultant après quelques mois. Les courbes obtenues, reproduites dans la figure 71, montrent une évolution assez nette du produit, malgré une composition pratiquement inchangée (voir chap. VI). C'est là sans doute que réside le signe le plus sûr que l'on est en présence, non d'un corps pur, mais d'un mélange.

Le produit vert obtenu par action de l'alcool méthylique (chap. VI, p. 61-62), et dont l'analyse correspond à un formiate basique alcoolaté, se décompose brutalement, alors qu'on aurait pu s'attendre, d'après la formule supposée, à un départ préalable d'alcool méthylique.

On a étudié de même l'aquoamine et les écailles violettes onctueuses que donne l'ammoniac avec le propionate de cuivre. Les courbes thermogravimétriques relatives à ces deux corps sont reproduites dans la figure 72. Elles ne conduisent ni l'une ni l'autre à des paliers, qui indiqueraient la formation intermédiaire d'une espèce chimique stable. Ainsi, il n'est pas possible de déshydrater l'aquoamine en monoamine, ni de la priver de son ammoniac pour retrouver le monohydrate de propionate de cuivre.

Quant aux écailles violettes, dont la composition nous a suggéré qu'elles étaient constituées par un alcoolate de propionate de cupridiammine, elles subissent également une décomposition progressive, probablement complexe, sans apparition d'aucun palier.

En résumé, l'analyse thermogravimétrique à laquelle nous avons soumis les divers sels obtenus nous a conduit à un certain nombre de conclusions que nous allons résumer.

Il est possible d'obtenir par dessiccation à l'étuve les sels anhydres à partir des divers hydrates que l'on prépare habituellement, tétrahydrate du formiate, monohydrates de l'acétate et du propionate

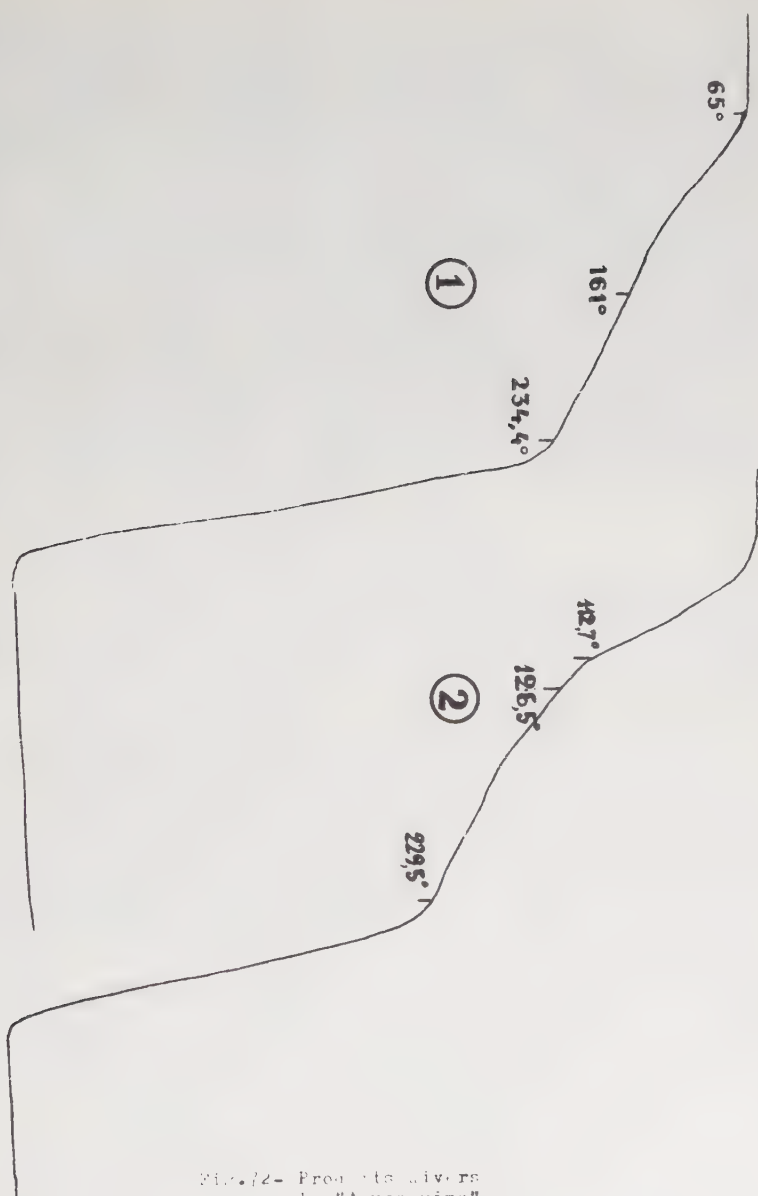


Fig. 12- Products rivers
 1- "Aguoampino"
 2- Escalles violettes

Toutefois, certaines précautions seront nécessaires. En particulier, pour le formiate, il est recommandé de procéder très progressivement, pour ne pas risquer de faire fondre dans son eau de cristallisation le tétrahydrate, et risquer une formation de sel basique. De même, l'acétate devra être déshydraté à la température la plus basse possible (100° ou même en dessous), même au détriment d'une durée assez longue de l'opération.

Le chauffage très progressif nous a montré la déshydratation en 2 stades de l'acétate (2,1,5), mais on n'a pu observer qu'un seul stade dans la déshydratation du propionate (2,1,5).

L'acétate et le propionate (1,1,5) donnent des produits peu stables à la chaleur, les sels (1,1,0), mais ceux-ci se réhydratent facilement.

Quant à la décomposition proprement dite, on pouvait supposer qu'elle était due à un craquage interne du radical organique, et la température de décomposition aurait été vraisemblablement la même pour les sels d'un même acide, avec deux métaux différents; ou bien qu'elle était due à un craquage de la molécule elle-même, et la température de décomposition devait être caractéristique à la fois du métal et de l'acide. C'est à cette dernière conclusion que nous conduisent les expériences comparatives effectuées avec le formiate et l'acétate de nickel.

CONCLUSIONS

Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail peuvent être résumés dans les conclusions suivantes:

1°- Nous avons mis au point des modes de préparation simples de divers sels déjà connus, procédés donnant des produits purs. C'est en particulier le cas pour le formiate neutre anhydre, sel (1,0,0), et pour le formiate neutre dihydraté, sel (1,0,2).

Il en a été de même pour divers sels basiques: acétate (2,1,5), par synthèse au sein d'une solution chaude d'acétate d'ammonium; acétate (1,1,5), par précipitation par l'ammoniaque, ou par synthèse à partir d'hydroxyde de cuivre et d'acétate neutre en solution; acétate (1,2,0), par synthèse à 60° à partir d'hydroxyde de cuivre et d'acétate neutre en solution; propionate (1,1,0), par chauffage à l'air libre d'une solution de propionate neutre.

2°- Nous avons reconnu l'individualité chimique d'un acétate basique nouveau, l'acétate (1,3,2), confondu précédemment avec un autre, et nous avons donné plusieurs méthodes de préparation de ce sel.

Nous avons par ailleurs préparé plusieurs sels nouveaux:

formiates basiques (2,1,2) et (1,1,0),
propionates basiques (2,1,3), (1,1,5), (1,2,0) et (2,5,8),

ainsi que des complexes ammoniés:

formiate de cupridiammine
propionate de cupridiammine
propionate de cupridiammine alcoolaté
propionate de cupri-aquo-monoammine

Nous avons d'autre part, grâce à l'étude thermogravimétrique des divers sels basiques, mis en évidence l'existence de sels partiellement ou complètement déshydratés, peu stables en vérité, avides d'eau et fixant facilement ce corps:

acétate basique (2,1,2)
acétate basique (1,1,0)
propionate basique (1,1,0), vert-jaunâtre
acétate basique (2,1,1)
propionate basique (2,1,1) } avec indice z négatif

Par contre il a été impossible de déshydrater sans les décomposer les sels basiques hydratés suivants: formiate (2,1,2), acétate (1,3,2) et propionate (2,5,8). Il a été de même impossible de déshydrater sans les décomposer les sels ayant dans notre nomenclature un indice z nul. En particulier, nos expériences nous conduisent à rayer de la liste des espèces chimiques ayant une existence prouvée, d'une part l'acétate (1,2,2) de ROUX, et d'autre part, le propionate (1,1,1) de PICKERING.

3°- Nous avons mis au point un procédé de purification très commode de l'acétate de cuivre commercial.

4°- Dans l'étude des systèmes binaires eau - sel de cuivre, nous avons pu mettre en évidence quatre eutectiques,

$E_4 = -0,57^\circ$ pour le formiate tétrahydraté
 $E_1 = -1,02^\circ$ pour l'acétate monohydraté
 $E_5 = -0,72^\circ$ pour l'acétate pentahydraté
 $E_1 = -1,61^\circ$ pour le propionate monohydraté,

ainsi qu'un point de transition

$T_{5,1} = 13,70^\circ$ entre les acétates mono et pentahydraté

Nous avons pu tracer les courbes de solubilité du formiate et de

l'acétate de cuivre, mais les solutions de propionate apparaissent comme impossibles à conserver sans hydrolyse notable, accompagnée d'une précipitation d'un sel basique, même à la température ordinaire.

5°- La détermination des masses volumiques des solutions neutres a permis, pour les trois sels, de calculer les coefficients d'une courbe

$$\Delta\mu = ac + bc^{3/2}$$

reliant l'augmentation de masse volumique à la concentration. Les valeurs élevées des coefficients b ainsi trouvés ne s'accordent pas avec l'hypothèse que les sels étudiés sont bi-univalents et se dissocient en un cation bivalent et deux anions univalents. Ces valeurs écartent à plus forte raison l'hypothèse d'une dissociation en deux ions univalents, un anion organique $RCOO^-$ et un cation mixte $RCOOCu^+$ univalent. La concordance, bien que non parfaite, serait meilleure avec une dissociation en ions acétiques, d'une part, et ions cupriques doubles, quadrivalents, Cu_2^{4+} , conformément à la structure reconnue pour l'acétate à l'état solide.

6°- Les masses volumiques des mélanges ternaires eau-acide acétique-acétate de cuivre ont permis de tracer dans un diagramme triangulaire les courbes d'égale masse volumique, qui sont pratiquement des droites. L'inclinaison de ces droites sur les courbes d'égale teneur en cuivre semble insuffisante pour que l'on puisse utiliser un tel diagramme pour l'analyse des solutions ternaires.

7°- Parmi tous les sels basiques rencontrés, un seul est stable en présence d'eau, même à 60°C: c'est le formate (1,3,0). Tous les autres se décomposent plus ou moins rapidement, donnant une solution de sel neutre et le sel le plus basique de la série. Dans le cas des acétates et propionates, ce sel le plus basique est lui-même instable et se décompose en sel neutre et oxyde de cuivre noir CuO . Il semble même qu'une petite quantité de sel neutre (acétate ou propionate) en solution dans l'eau favorise la déshydratation d'une suspension d'hydroxyde de cuivre, par réaction intermédiaire et décomposition du sel le plus basique ainsi obtenu.

L'action ménagée et contrôlée de l'eau sur les acétates (2,1,5) et (1,1,5) et sur les propionates (2,1,3) et (1,1,5) est un moyen commode et sûr de préparer les sels plus basiques, acétate (1,3,2) et propionate (2,5,8).

8°- L'action du fer, instantanée avec le formiate, nulle avec l'acétate et le propionate, nous conduit à nier la présence d'ions cupriques bivalents dans les solutions des deux derniers sels. La discussion a été faite par comparaison avec les résultats d'autres chercheurs ayant utilisé des solutions mixtes, et non des solutions simples.

9°- L'action des bases fortes, baryte en particulier, et de l'hydroxyde de cuivre, a permis de distinguer nettement l'action du formiate en solution, donnant comme produit primaire un sel basique (1,3,0), et éventuellement un sel (1,2,0), si la concentration résiduelle en cuivre est suffisante, de celle de l'acétate et du propionate, donnant comme produit primaire un sel (1,1,5), stable si la concentration finale de la solution en cuivre est suffisante, et au contraire un acétate (1,3,2) ou un propionate (2,5,8), si la solution est trop pauvre en cuivre soluble.

10°- L'action de la température a été étudiée de deux façons différentes, en montée linéaire, ou en montée "asymptotique" vers une limite. On a pu montrer l'existence de paliers intermédiaires de déshydratation dans le cas de l'acétate (2,1,5), avec formation d'un sel intermédiaire, ainsi que la déshydratation de l'acétate (2,1,5) et du propionate (2,1,3) jusqu'à un point où nous avons dû faire intervenir dans la formule finale du sel obtenu un indice négatif.

Pour l'acétate et le propionate (1,1,5), la déshydratation a été moins poussée, ne portant que sur l'eau qui figure explicitement dans nos formules.

Ce que l'on notera surtout, c'est la netteté du début de décomposition des sels, et le caractère de parfaite reproductibilité des expériences. Ces études permettent de préciser le domaine de stabilité de chaque espèce chimique.

L'étude des amines ne laisse pas entrevoir la possibilité d'obtenir par chauffage un sel anhydre pur, ayant éventuellement une structure cristalline différente de la forme obtenue par déshydratation des hydrates stables à température ordinaire.

Les températures de début de décomposition dépendent d'une part de l'acide du sel, et d'autre part du caractère neutre ou plus ou moins basique du sel. On remarquera en particulier les températures de décomposition assez basses pour le formiate (2,1,2), l'acétate (1,1,5) et surtout l'acétate (1,3,2).

Le rapprochement des résultats obtenus avec le formiate et l'acétate de cuivre et les sels correspondants de nickel permet d'éliminer pour la décomposition de ces sels l'hypothèse d'un craquement interne du radical organique. Il s'agit au contraire d'une décomposition se faisant à une température caractéristique à la fois du métal et de l'acide considéré.

La décomposition thermique de certains produits mal définis n'a pas permis de préciser complètement leur nature.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1- DUMAS: "Traité de Chimie appliquée aux Arts".- Tome Cinquième- Paris, 1835- p.164
- 2- GMELIN: "Handbuch der Chemie"- Vierter Band.
"Handbuch der organischen Chemie"- Erster Band- Vierte Auflage- Heidelberg, 1848- p.653
- 3- A.WURTZ: "Dictionnaire de Chimie pure et appliquée"- Tome Premier- 1869- p.2/13
- 4- FREMY: "Encyclopédie chimique"- Tome 60- Paris, 1838-p.217
- 5- G.DAMMER: "Handbuch der chemischen Technologie"- Stuttgart- 1893-p.555
- 6- R.ABBEGG & Fr.AUERBACH: "Handbuch der anorganischen Chemie"- Zweiter Band- Erste Abteilung- Leipzig, 1908- p.635
- 7- GMELIN-KRAUT: "Handbuch der anorganischen Chemie"- Band V- Abteilung I- Siebende Auflage- Heidelberg, 1909- p.997
- 8- DORVAULT: "L'Officine ou Répertoire général de Pharmacie pratique"- 15ème Ed., par Lépinois et Michel- Paris, 1910-p.280
- 9- ULLMANN: "Enzyklopädie des technischen Chemie"- Band V- Berlin, 1914- p.16
- 10- J.GAUTHIER: Bull.Soc.chim.-1956-661/664
- 11- J.GAUTHIER- Rev.gén.Sci.-1958-65-n°11/12 (Nov.-Déc.1958)
- 12- J.GAUTHIER: Bull.Soc.chim.-1956-657/660
- 13- G.CHARLOT et D.BEZIER: "Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale"- Masson et Cie, Ed.- Paris- 2ème Ed.-1949-p.404
- 14- W.R.CROWELL: Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.-1939-11-159
- 15- PARK: Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.-1931-2-77
- 16- FOERSTER: "Elektrochemie wässriger Lösungen"-Leipzig, 1923-p.473
- 17- LASSIÈRE: "Electroanalyse rapide"- Paris, 1927-p.78
- 18- G.CHARLOT et D.BEZIER: Réf.15, p.410
- 19- O.BINDER: Ann.Chim.-1936-(11)-5-349
- 20- G.NORWITZ: Anal.Chem.-1949-21-523/525
- 21- C.F.B.YOUNG et Fred.I.NOBEL: Metal Finishing-1949-47-56/59
- 22- BERZELIUS: Ann.Phys.-1824-(3)-78-233/256 (Pogg. Ann.-t.2)
- 23- HULTMAN, DAVIS & CLARKE: J.am.chem.Soc.-1921-43-366
- 24- LOSSEN, VOSS: Annalen-1891-266-33
- 25- GERHARDT: J.Pharm.Chim.-1847-10-50 (Note de GERHARDT, dans les Comptes Rendus des travaux de Chimie, à propos du travail de ROUX, réf.99)
- 26- SPÄTH: Monatshefte: 1912-33-238
- 27- RENARD: C.R.-1887-104-913
- 28- HEUSSER: Ann.Phys.-1851-83-37/77
- 29- BOLLAND: Monatshefte: 1910-31-394
- 30- SCHABUS: Jahresberichte-1854-434
(cité par BEILSTEIN'S Handbuch, réf.110)
- 31- MIERZINSKI: "Die Industrie der Essigsäure und der essigsauren Salzen"- Leipzig, 1903
(cité par BEILSTEIN'S Handbuch, réf.110)
- 32- WÖHLER: Ann.Phys.Chem.-1836-37-166/167
- 33- WÖHLER: Ann.Chem.Pharm.-1836-17-137/139
- 34- G.ASTRE: J.Pharm.Chim.-1893-28-542
- 35- T.von ALTH: Annalen- 1854-21-170/177
- 36- STRÖCKER: Annalen- 1854-92-80/90
- 37- B.F.790.315 (21-5-1955): Marcel SERGIRON
- 38- Additif 47.159 (15-10-1955): Marcel SERGIRON
- 39- B.F.802.794 (31-5-1955): Société des Produits Chimiques de Manecy
- 40- B.F.933.308 (15-2-1944): Jean GAUTHIER
- 41- B.F.842.330 (22-8-1958): Raymond LAUTIE
- 42- PAVLOV et BRUNS: Ukrainskii Khim.Zh.-1926-2-311/320
(cité par C.A.-1928-22-1105)
- 43- Myrl R.ADAMS & A.W.DAVIDSON: Trans.Kansas Acad.Sci.-1935-30-129
(cité par C.A.-1936-30-4463/8)

- 1.- J.A. JORDAN & D.D. TAYLOR: *Journal of the American Chemical Society* - 1912-
1913
- 4.- A.N. AGTE et N.J. POLYAKO: *Trudy Leningrad. Khimicheskogo Universiteta* -
Leningrad. Institut. Leningrad. Sovetsk. 1940- 1941-1942/1949
(cité par J.A. 1944-28-2169/3)
(Nous avons eu personnellement une photocopie de ce travail)
- 45.- B.F. 452-571 (8-3-1912): J-B MORL
- 47.- B.F. 452-571 (11-3-1912): J-B MORL
- 48.- B.F. 452-571 (2-10-1898)
- 49.- R. LAURIE: *Bull. Soc. chim.* - 1939-6-1243
- 49.- CHAPTAL: *Mémoires de l'Institut national des Arts et des Sciences* -
Tome Second - An VII - 1798- 489/506
- 50.- J-B RIVET: *"Dictionnaire Raisonné de Pharmacie Chimique"* - t. I -
p. 77 - Paris, an 12-1803
- 51.- BADOULLIER: *Ann. Chim.* - 1801-(1)-37-111/112
- 52.- TROUST et PECHARD: *"Traité élémentaire de Chimie"* - 21ème Ed. -
Masson et Cie - Paris, 1929
- 53.- P. BAUD: a) - *"Chimie Industrielle"* - Masson, éd. - 1924- 1-180
b) - *"Traité de Chimie industrielle"* - Masson, éd. - 1924- 1-180
Paris, 1942-t. 2-p. 41/42
- 54.- PICKERING: *J. chem. Soc.* - 1912-101-175
- 55.- E. B. WEISSER, W. O. MILLIGAN & E. L. COOK: *J. am. chem. Soc.* - 1942-64-
503/508
- 56.- Mlle S. HEMMAR: Thèse - Paris - 1937
- 57.- C. T. HSU: *J. appl. Chem.* - 1956-6-84/88
- 58.- Mme M-L BROUTY: *C. R.* - 1944-278-951
- 59.- J. REUBEL: *Ann. Chim.* - 1943-(12)-4-679
- 60.- S. MEUNIER: *"Les Méthodes de synthèse en Minéralogie"* - Paris -
1891, p. 312
- 61.- A. W. DAVIDSON & V. HOLM: *J. am. chem. Soc.* - 1931-53-1350
- 62.- Mlle Colette BECUE: *Bull. Soc. chim.* - 1950-364/566
- 63.- International Critical Tables - McGraw Hill Book, Ed. - 1926/30 -
New-York - (I.C.T.) - Vol. I, p. 123
- 64.- SCHRÖDER: *Ber.* - 1875-8-199
- 65.- BRILL & EVANS: *J. chem. Soc.* - 1908-23-1415
- 66.- KABRAJI: *Ind. J. Phys.* - 1931-6-82 et Thèse
- 67.- KIRIYAMA, IBANOTO & MATSUO: *Acta crystallogr.* - 1954-7-402/403
- 68.- H. E. BUCKLEY: *"Crystal Growth"* - J. Wiley & Sons, Ed. - New York -
1951, p. 472
- 69.- GROTH: *"Chem. Crystallographie"* - 1919-t. III-p. 20/21
- 70.- KABRAJI: *Ind. J. Phys.* - 1931-6-119 et Thèse
- 71.- Mata PRASAD & Hiralal Motilal MAPARA: *Ind. J. Phys.* - 1931-6-41/49
- 72.- K. SANDVED: *J. chem. Soc.* - 1927-2967/2970
- 73.- V. KOHLSCHÜTTER & M. LÜTHI: *Helv. chim. Acta* - 1930-13-973/1006
- 74.- J. W. van NIEKERK & F. R. L. SCHÖNING: *Nature* - 1953-171-36/37
et *Acta crystallogr.* - 1953-9-227/232
- 75.- R. TSUCHIDA, S. YAMADA & H. KAKAMURA: *Nature* - 1956-178-111/2
- 76.- D. W. HORN: *Am. chem. J.* - 1908-29-184/226
- 77.- P. PASCAL: *"Traité de Chimie minérale"* - 1ère Ed. - Paris, 1933 -
Masson et Cie, Ed. - Tome VIII, p. 422 (Article sur le cuivre par
J. Isabey)
- 78.- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (8 Auflage) - System
Nummer 60: Kupfer - Teil A - Lieferung 1 - p. 39/40
- 79.- P. PASCAL: *Réf. 77*, p. 390
- 80.- P. PASCAL: *Réf. 77*, p. 431
- 81.- BOURGEOIS: *Bull. Soc. chim.* - 1890-(3)-2-500
- 82.- CARRIERE, GUITER & FORTAL: *Bull. Soc. chim.* - 1946-396/400
- 83.- RIBAN: *Bull. Soc. chim.* - 1946-(2)-10-1113
- 84.- FOWLES: *J. chem. Soc.* - 1914-101-1231
- 85.- L. HÄCKSPILL & A. P. KIEFER: *Ann. Chim.* - 1914-(10)-24-271
- 86.- LABAURE: *Kolloidchemische Beihefte* - 1924-2-2-20
- 87.- V. KOHLSCHÜTTER & M. LÜTHI: *Helv. chim. Acta* - 1930-13-973/1006

- 88- BERZELIUS: a) - "Traité de Chimie", traduit par Esslinger-
Paris, 1831- 1ère partie- Tome IV, p.345
b) - "Traité de Chimie", traduit par Hoefer & Esslinger- 2ème
Ed. française- Paris, 1847- Tome IV, p.173
- 89- P.PASCAL: Réf.77, p.564
- 90- PHILLIPS: Annals of Philosophy-1821-1-417
- 91- PHILLIPS: Annals of Philosophy-1822-4-161
- 92- SCHNITZER: Dingl.-1861-159-179 (cité par BEILSTEIN, réf.110)
- 93- MONTET: Mémoires de l'Académie Royale des Sciences
a) - 1750-387/414
b) - 1753-591/628
c) - 1776-724/742
- 94- V.A.IOFA, C.K.KOBYRN & L.L.GLYACHKO: Zh.prikladnoi Khim.-
1930-4-366/374
- 95- J.GAUTHIER: C.R.-1956-242-644/647
- 96- CHAPTAL: Mémoires de l'Institut national des Arts et des
Sciences- Tome Premier- An VI- 1797-39/92
- 97- CHAPTAL: "Traité de Chimie appliquée aux Arts"- Paris-1807-
Tome IV- Chap.XIV- Section 2- p.221/241
- 98- KLAPROTH & WOLFF: "Dictionnaire de Chimie", traduit par EJB
Bouillon-Lagrange & H.A.Vogel-1810-t.I-p.10
- 99- Benjamin ROUX: Rev.Scientif.-1846-24-5/20
- 99 bis- A.CHEVALIER, Ch.LAMY & Ed.ROBIQUET: "Dictionnaire raison-
né des dénominations chimiques et pharmaceutiques"- 2ème Ed.-
Paris, 1853-1ère partie-p.3
- 100- PROUST: Ann.Chim.-1800-(1)-32-26
- 101- PROUST: J.Phys., Chim., Hist.Nat., Arts-An XIII-1804-61-110/117
- 102- SABATIER: C.R.-1897-125-101/104
- 103- GAY-LUSSAC: Ann.Chim.Phys.-1828-(2)-37-335
- 104- J.V.LUBSKY, E.TESARIK & A.OKAC: Coll.Trav.chim.Tchécoslovaquie-
1930-2-266/287
- 105- P.DESCHAMPS: Thèse- Paris- 1948
- 106- A.J.HOPKINS & R.A.BEEBE: J.phys.Chem.-1930-34-570/579
- 107- R.A.BEEBE: J.phys.Chem.-1931-35-3677/3683
- 108- M.GELOSIO & P.DESCHAMPS: Anal.chim.Acta-1952-7-127/140
- 109- DABBITS: Bull.Soc.chim.-1873-(2)-20-58
- 110- BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie- Viertes Aufl.-
Zweiter Band- 1920-p.15;p.109/110;p.238
Erstes Ergänzungswerk- 1929-p.13/14;p.48;p.104
Zweiter Ergänzungswerk- 1942-p.20/21;p.115/116;p.217
- 111- GROSSMANN & JÄGER: Z.anorg.Chem.-1912-73-48
- 112- EPHRAÏM & BOLLE: Ber.-1915-48-1770/1777
- 113- F.FOERSTER: Ber.-1892-25-3416/3422
- 114- T.W.RICHARDS & G.OENSLAGER: Am.chem.J.-1895-17-297/305
- 115- EPHRAÏM: Ber.-1919-52-940/957
- 116- LEY: Ber.-1914-47-2948/2956
- 117- EPHRAÏM & BOLLE: Ber.-1915-48-638/648
- 118- CALAME: Z.physik.Chem.-1898-27-401
- 119- I.C.T.-Vol.IV, p.256
- 120- I.C.T.-Vol.III, p.67
- 121- SIDGWICK & TIZARD: J.chem.Soc.-1910-97-957/972
- 122- HEYDWEILLER: Ann.Phys.-1912-37-739
- 123- HEYDWEILLER: Z.anorg.allg.Chem.-1921-116-42
- 124- MORGAN & MCKIRAHAN: J.am.chem.Soc.-1913-35-1754
- 125- I.C.T.-Vol.III, p.24
- 126- REDLICH, ROSENFELD & STRICKS: J.am.chem.Soc.-1936-58-375
- 127- MASSON: Phil.Mag.-1929-(7)-8-218/235
- 128- O.REDLICH & H.KLINGER: Monatshefte-1935-65-137/140
- 129- O.REDLICH & L.A.NIELSEN: J.am.chem.Soc.-1942-64-761
- 130- W.C.ROOT: J.am.chem.Soc.-1933-55-650
- 131- F.T.GUCKER jr.: J.phys.Chem.-1934-38-307/317
- 132- R.E.GIBSON: J.phys.Chem.-1934-38-319/326

- 179- CHAPTAL: Ann.Chim.-1798-(1)-28-115
- 180- FOURCROY: "Système des Connaissances chimiques"- Baudouin, imprimeur- Paris, An II-1800-tome 8, p.206/213
- 181- DARRACQ: Ann.Chim.-1802-(1)-41-264/281
- 182- PROUST: J.Phys.Chim.Hist.Nat.Arts- An XI-1802-56-20-(Remarques sur le "Système des Connaissances chimiques" de Fourcroy)
- 183- FOURCROY: Ann.Chim.-1802-(1)-42-225-(Réponse à Proust)
- 184- DESROSNE frères: Ann.Chim.-1807-(1)-63-267/286
- 185- CHENEVIX: Ann.Chim.-1809-(1)-59-7/58
- 186- BARON: Académie Royale des Sciences- Procès-verbaux manuscrits- 1762-tome 81-f°25/26
- MACQUER: Académie Royale des Sciences- Procès-verbaux manuscrits-1762-tome 81-f°69/71
- BARON: Mercure de France- Juin 1762
- 187- Ta-YU CHANG & Pan KAO: J.chem.Eng.-1937-4-160/163
(cité par C.A.-1957-31-6614/9)
- 188- VOGL: J.Pharm.-1815-(2)-1-339/342
- 189- MALTBY: Nature-1947-160-468
- 190- CHANCEL: C.R.-1846-22-498/501
- 191- DESTOUCHES: Bull.Pharm.-1810-2-119
- 192- K.A.HOFMANN & K.SCHUMPELT: Ber.-1913-49-303/317
- 193- CAUJOLLE: Thèse- Toulouse- 1939
- 194- V.ZAPLETAL, J.JEDLICKA & V.RUZICKA: Collect.czechoslov.chem. Communic.-1957-22-171/174
- 195- (Echelle internationale de température de 1948)
J.Res.nat.Bur.Stand.-1949-42-209
- 196- FAUCHERRE: Bull.Soc.chim.-1953-1117
- 197- BROCHET: Bull.Soc.chim.-1920-(4)-27-897/898



DEUXIEME THESE

-:-:-

Propositions données par la Faculté:

"La résonance paramagnétique
dans ses applications à la Chimie"

Vu et approuvé:

Paris, le 28 Octobre 1958,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J.PERES

Vu et permis d'imprimer:

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J.SARRAILH



